

Neue homo- und heterometallische Komplexe von polydentaten Oximliganden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)

vorgelegt von

M. Sc. Dejan Premužić

aus

Ptuj, Slowenien

Erstgutachterin: PD Dr. Małgorzata Hołyńska

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Termin der Einreichung: 23.06.2017

Termin der Prüfung: 06.06.2017

Marburg/Lahn 2017

*Solltest du jemals Angst davor haben,
andere an einer Idee teilhaben zu lassen,
denke daran, dass jemand mal in einem Meeting vorgeschlagen hat,
einen Film über Tornados voll mit Haien zu drehen.*

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Einzelmolekülmagnete | 1 |
| 1.2 | Oxim-Liganden in der SMM-Chemie | 5 |
| 1.3 | Rationales Design von SMM | 8 |
| 1.4 | Trends in der SMM-Chemie..... | 10 |
| 2. | Motivation und Zielsetzung..... | 13 |
| 3. | Ergebnisse und Diskussion | 15 |
| 3.1 | Liganden des A-Typs | 15 |
| 3.1.1 | Der Ligand A^1H_3 und seine Reaktivität | 15 |
| 3.1.2 | Reaktivität der erhaltenen Komplexe | 34 |
| 3.1.3 | Der Ligand A^2H_3 und seine Reaktivität | 43 |
| 3.2 | Liganden des B-Typs | 48 |
| 3.2.1 | Der Ligand B^1H_6 und seine Reaktivität | 48 |
| 3.2.2 | Der Ligand B^2H_6 | 51 |
| 3.3 | Liganden des C-Typs | 53 |
| 3.3.1 | Der Ligand C^1H_3 | 53 |
| 4. | Zusammenfassung und Ausblick | 57 |
| 5. | Summary and Outlook | 61 |
| 6. | Experimentalteil | 65 |
| 6.1 | Allgemeine Methoden | 65 |
| 6.1.1 | Arbeitstechnik | 65 |
| 6.1.2 | Trocknung der Lösungsmittel..... | 65 |
| 6.1.3 | Eingesetzte Chemikalien | 65 |
| 6.2 | Charakterisierungsmethoden | 66 |
| 6.3 | Durchgeführte Reaktionen | 67 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 6.3.1 | Ligandensynthese | 67 |
| 6.3.1.1 | Ligand A^1H_3 | 67 |
| 6.3.1.2 | Ligand A^2H_3 | 67 |
| 6.3.1.3 | Ligand B^1H_6 | 68 |
| 6.3.1.4 | Ligand C^1H_3 | 69 |
| 6.3.2 | Synthese der Verbindungen..... | 70 |
| 7. | Anhang..... | 77 |
| 7.1 | Kristallstrukturanalyse | 77 |
| 7.2 | Kristallstrukturen | 80 |
| 7.3 | Publikations- und Präsentationsliste | 137 |
| 7.4 | Lebenslauf..... | 139 |
| 8. | Danksagung | 141 |
| 9. | Literatur | 143 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1 Links: $[\text{Mn}_{12}]$. Rechts: $[\text{Fe}_8]$ | 2 |
| Abbildung 2 Schematische Darstellung der Potentialbarriere in verschiedenen Zuständen und Wege der Relaxation. ^[11] | 2 |
| Abbildung 3 Koordinationsmodi von Oxim-Gruppen. Links oben ist ein unkoordiniertes Oxim gezeigt. Bezeichnung der Modi nach der Harris-Notation. ^[39] Modus 1.01 existiert auch deprotoniert. | 5 |
| Abbildung 4 Optimierter $[\text{Mn}_6\text{sao}]$ -Komplex mit maximalen Spin-Grundzustand. | 6 |
| Abbildung 5 $[\text{Mn}_6\text{Tb}_2]$ -Komplex mit einer Potentialbarriere von über 100 K. | 7 |
| Abbildung 6 $[\text{Mn}_6\text{Cr}]$ -Komplex erstellt unter Beachtung der zuvor genannten Punkte. | 9 |
| Abbildung 7 Anionenstruktur von $[\text{TbN}_2]$ mit Rekordblocktemperatur von 14 K. | 11 |
| Abbildung 8 Aktueller Potentialbarrierenrekordhalter. | 11 |
| Abbildung 9 Repräsentative Strukturformeln der verschiedenen angestrebten Ligandenklassen. | 14 |
| Abbildung 10 Molekülstruktur des bereits bekannten Mn-Dimers 1 | 14 |
| Abbildung 11 Molekülstruktur von 1 im Kristall. | 17 |
| Abbildung 12 Säulen parallel zur b-Achse mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. | 17 |
| Abbildung 13 Molekülstruktur von 2 im Kristall mit eingezeichneter intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung. | 18 |
| Abbildung 14 Molekülstruktur von 3 im Kristall. | 19 |
| Abbildung 15 Auftragung von $\chi_{\text{mol}}T$ gegen die Temperatur von 1 (grüne Kreise) und 3 (blaue Kreise). Die Kreise stellen experimentelle Werte dar, die roten Linien wurden mithilfe von Formel (3) berechnet. | 20 |
| Abbildung 16 Auftragung von χ_{mol} gegen die Temperatur für 2 . Die Kreise stellen experimentelle Werte dar, die rote Linie wurde mithilfe von Formel (3) berechnet. | 21 |
| Abbildung 17 UV-Vis Spektren von 1 (rot), 2 (schwarz) und 3 (blau). | 22 |
| Abbildung 18 CV-Spektren von a) 1 , b) 2 und c) 3 | 24 |
| Abbildung 19 Molekülstruktur von 4 im Kristall. | 24 |
| Abbildung 20 Stränge von 4 parallel zu (110). Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. | 25 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 21 Molekülstruktur von 5 im Kristall. Gezeigt ist nur eine der zwei Formeleinheiten aus der asymmetrischen Einheit. | 26 |
| Abbildung 22 Molekülstruktur von 6 im Kristall. BbimH_2 liegt auf einem Inversionszentrum, aber wird hier ganz gezeigt. | 27 |
| Abbildung 23 Molekülstruktur von 7 im Kristall. | 27 |
| Abbildung 24 Supramolekulare Dimer-Einheiten von 5 im Kristall. Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. | 28 |
| Abbildung 25 Stränge von 6 parallel zur b-Achse. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila. | 29 |
| Abbildung 26 Hexagonale Lücken in der Packung von 7 parallel zu $[110]$ | 30 |
| Abbildung 27 Kationenstruktur von 8 im Kristall. | 31 |
| Abbildung 28 Oxim-verbrückte Fe_3O -Einheit in 8 | 32 |
| Abbildung 29 Koordinationssphäre an Fe^5 bzw. Fe^7 in 8 | 33 |
| Abbildung 30 Strukturausschnitt aus dem Polymer von 9 im Kristall. | 34 |
| Abbildung 31 NEXAFS-Messung an 9 (schwarz) und Referenzmessung an I (rot). | 36 |
| Abbildung 32 Molekülstruktur von 10a im Kristall. | 37 |
| Abbildung 33 Molekülstruktur von 10b im Kristall. | 38 |
| Abbildung 34 Blick entlang der Mn-Mn-Achse des Anions in 10a | 39 |
| Abbildung 35 Struktur der Anionen in 11 im Kristall. | 39 |
| Abbildung 36 Verschiedene Verbrückungsmodi in den Molekülen von 11 . Links unsymmetrische Verbrückung; Rechts C_3 -symmetrische Verbrückung wie in 10 | 40 |
| Abbildung 37 Anionenstruktur von 12 im Kristall. | 40 |
| Abbildung 38 Molekülstruktur von 13 im Kristall. | 42 |
| Abbildung 39 Molekülstruktur von A^2H_3 | 43 |
| Abbildung 40 Ausbildung von Wasserstoffbrücken in A^2H_3 | 44 |
| Abbildung 41 Molekülstruktur von 14 im Kristall. | 45 |
| Abbildung 42 Molekülstruktur von 15 im Kristall. | 46 |
| Abbildung 43 Wasserstoffbrückenbindungen in 15 | 46 |
| Abbildung 44 Molekülstruktur von B^1H_6 mit eingezeichneten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. | 49 |
| Abbildung 45 Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und sekundäre $\text{C-H}\cdots\text{O}$ Kontakte in B^1H_6 | 49 |
| Abbildung 46 Kryptand-basierter SMM mit Co(II) . ^[97] | 53 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 47 Molekülstruktur von 16 im Kristall. Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kationen und Anion eingezeichnet. | 55 |
| Abbildung 48 Packung von 16 mit Säulen entlang der c-Achse. | 56 |
| Abbildung 49 Schematische Zusammenfassung der Ergebnisse. | 59 |
| Abbildung 50 Schematic summary of the results. | 63 |
| Abbildung 51 Labeling der asymmetrischen Einheit in A²H₃ | 81 |
| Abbildung 52 Labeling der asymmetrischen Einheit in B¹H₆ | 83 |
| Abbildung 53 Labeling der asymmetrischen Einheit in 1 | 86 |
| Abbildung 54 Labeling der asymmetrischen Einheit in 2 | 88 |
| Abbildung 55 Labeling der asymmetrischen Einheit in 3 | 90 |
| Abbildung 56 Labeling der asymmetrischen Einheit in 4 | 93 |
| Abbildung 57 Labeling der asymmetrischen Einheit in 5 | 96 |
| Abbildung 58 Labeling der asymmetrischen Einheit in 6 | 99 |
| Abbildung 59 Labeling der asymmetrischen Einheit in 7 | 102 |
| Abbildung 60 Labeling der Kationenstruktur in 8 | 105 |
| Abbildung 61 Labeling der Polymerkette der asymmetrischen Einheit in 9 , das an K koordinierte 18c6 wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen. | 108 |
| Abbildung 62 Labeling des Anions der asymmetrischen Einheit in 10a | 111 |
| Abbildung 63 Labeling der Anionen der asymmetrischen Einheit in 10b | 114 |
| Abbildung 64 Labeling zweier Anionen der vier in der asymmetrischen Einheit in 11 . Die anderen beiden Anionen sind analog beschriftet mit den Suffices B und D. | 118 |
| Abbildung 65 Labeling des Anions der asymmetrischen Einheit in 12 | 124 |
| Abbildung 66 Labeling der asymmetrischen Einheit in 13 . Das an K koordinierte 18c6 und THF wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. | 127 |
| Abbildung 67 Labeling der asymmetrischen Einheit in 14 | 130 |
| Abbildung 68 Labeling der asymmetrischen Einheit in 15 | 133 |
| Abbildung 69 Labeling der asymmetrischen Einheit in 16 | 136 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|---|
| 18c6 | 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan |
| 2.2.2-crypt | 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan |
| CHN | Elementaranalyse |
| DCM | Dichlormethan |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| ESI-MS | Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie |
| EtOH | Ethanol |
| HDD | <i>Hard Drive Disk</i> |
| MCE | Magnetokalorischer Effekt |
| MeOH | Methanol |
| NaOMe | Natriummethanolat |
| NMR | <i>Nuclear magnetic resonance</i> |
| QTM | <i>Quantum Tunneling of the Magnetization</i> |
| μRFA | Röntgenfluoreszenzabsorption |
| saoH ₂ | Salicylaldoxim |
| SIM | <i>Single Ion Magnet</i> |
| SCM | <i>Single Chain Magnet</i> |
| SMM | <i>Single Molecule Magnet</i> |
| SQUID | Superconducting Quantum Interference Device |
| tacn | 1,4,7-Triazacyclononan |
| THF | Tetrahydrofuran |

1. Einleitung

1.1 Einzelmolekülmagnete

Der steigende Informationsfluss in der modernen Gesellschaft produziert immer mehr Daten. Die sinnvolle Speicherung dieser Daten ist eine stetige Herausforderung und intensive Forschung treibt die Datenspeicherdichten immer weiter nach oben. Eine Vorstellung davon, welche Datenmengen bewältigt werden müssen, erhält man bei Betrachtung der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN). Hier werden jährlich etwa 30 Petabyte an Daten aufgenommen.^[1] Diese enormen Datenmengen werden in einem Rechenzentrum auf einer Fläche von 1450 m² erstmalig bearbeitet. Somit besteht ein großes Interesse an der Entwicklung von kompakteren Speichermedien.

In letzter Zeit haben Flash Memory-Speicher die Vorreiterrolle in Sachen Datenspeicherdichte knapp vor den Hard Drive Disks (HDDs) eingenommen.^[2] Die Datenspeicherdichte hat bis zu 345 Gbits/in² erreicht und es wird mit einem Wachstum von 100% pro Jahr seit 2009 gerechnet. Die Nutzung von Single Molecule Magnets (SMMs) könnte diese Dichte um den Faktor 10⁴ erhöhen.^[3] Der Aufbau zielt allgemein darauf ab, die informationstragenden Einheiten zu verkleinern. Somit wäre das Ziel, solche Einheiten auf molekularer Ebene zu erzeugen. Neben exotischen Ideen wie der Speicherung durch DNA^[4] gibt es das Forschungsgebiet der SMMs. Diese können einen Nanomagnet auf molekularer Ebene darstellen und so die Datenspeicherdichte massiv erhöhen. In diesen SMMs wird unterhalb einer Blocktemperatur T_B eine Potentialbarriere U aufgebaut, die die Relaxation der Spins auf molekularer Ebene unterdrückt und somit eine Magnetisierung auch nach Entfernen eines äußeren Magnetfeldes erhalten bleibt.

Dieses Forschungsgebiet wurde mit der Entdeckung dieser Eigenschaft im Jahre 1993 eröffnet und wurde seitdem stetig weiter ausgebaut. Den Archetyp für diese Klasse von Verbindungen stellt ein zwölkerniger Mn-Acetat-Komplex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ **[Mn₁₂]** dar.^[5] Neben diesem wurde das gleiche Verhalten auch bei einem achtkernigen Fe-Oxo-Komplex $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$ **[Fe₈]** (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) beobachtet (siehe Abbildung 1).^[6] Diese wurden ausführlich untersucht, woraus sich die folgenden Grundlagen des SMM-

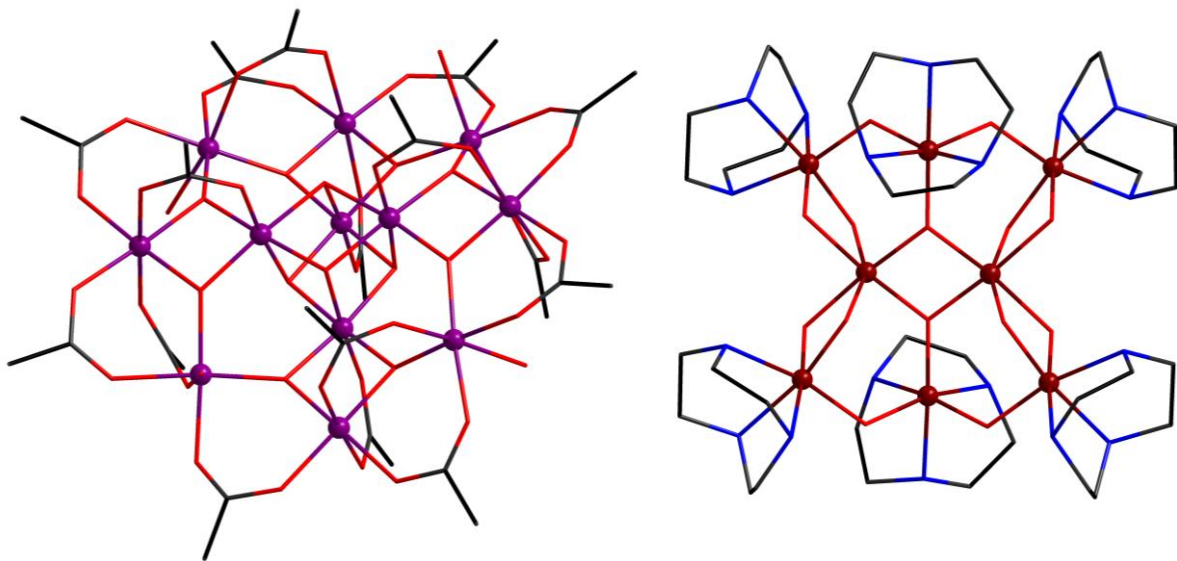


Abbildung 1 Links: $[\text{Mn}_{12}]$. Rechts: $[\text{Fe}_8]$. C schwarz, O rot, N blau, Mn lila, Fe dunkelrot.

Verhaltens ableiten ließen.^[7–10] Die Potentialbarriere U des SMM hängt dabei von der Nullfeldaufspaltung D und dem Gesamtspin S ab. Die Potentialbarriere lässt sich vereinfacht durch die folgende Formel beschreiben:

$$U = |D|S^2 \quad (1)$$

Dabei muss die Nullfeldaufspaltung D einen negativen Wert haben. Die Magnetisierung sorgt dafür, dass einer der beiden maximalen Spinzustände bevorzugt populiert wird. Nach Entfernen des Magnetfeldes bleibt diese Magnetisierung erhalten, wobei unterhalb der Blocktemperatur T_B nur eine langsame thermische Relaxation erfolgt (siehe Abbildung 2).^[11] Unter gewissen Umständen kann es auch zu einem Tunneln durch die Potentialbarriere

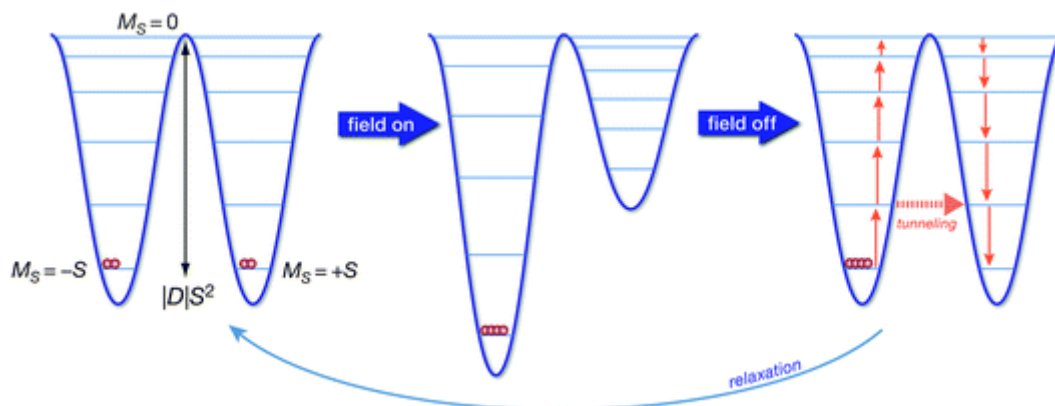


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Potentialbarriere in verschiedenen Zuständen und Wege der Relaxation.^[11]

kommen, welches als Quantum Tunneling of the Magnetization (QTM) bezeichnet wird.^[12] Dieser Vorgang steht in direkter Konkurrenz zu der gewünschten langsamen Relaxation und sollte daher bei dem Design von SMMs möglichst unterbunden werden.

Es gibt mittlerweile eine Reihe verschiedener Klassen von Verbindungen mit langsamer Relaxation. Dazu gehören Single Chain Magnets (SCM), in welchen kettenartige nicht miteinander interagierende Moleküle vorliegen. Das erste Beispiel dieser Art ist ein Polymer aus $\text{Co}(\text{hfac})_2$ (hfac = Hexafluoroacetylacetonat) und dem Radikal 4'-Methoxyphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid.^[13] Eine Möglichkeit zur Synthese von SCMs ergibt sich aus der Verkettung von einzelnen SMMs,^[14] aber auch die Kombination von Metallkomplexen mit labilen transständigen Liganden über Hexacyanometallate kann zu SCMs führen.^[15] Eine umfassende Übersicht im Bereich der SCMs wurde von Brooker et al. verfasst.^[16]

Eine Untergruppe von SMMs sind die Single Ion Magnets (SIM), diese sind Einzelmolekülmagneten mit nur einem Metallzentrum. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind die Bisphthalocyanato-Lanthanoide.^[17] Lanthanoide und Actinoide bieten aufgrund ihrer hohen Anisotropie hervorragende Voraussetzungen, in SIM verwendet zu werden. 3d-Metalle in geeigneten Oxidationsstufen können ebenfalls eine ausreichend hohe Anisotropie aufweisen. Eines der bekanntesten Beispiele für 3d-Metall-SIMs ist der linear koordinierte Komplex $[(222\text{-crypt})\text{K}][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$.^[18] Beispiele dafür gibt es aber auch für Mn(III) ,^[19–21] Co(II) ^[22–24] oder Cr(II) .^[25] Eine Übersicht zu SIMs wurde von Murugesu et al. verfasst.^[26]

Eine Klassifizierung der existierenden SMMs ist bei der mittlerweile existierenden Vielzahl an verschiedenen SMMs schwierig. Es gibt in allen Gebieten der modernen Komplexchemie Beispiele für SMMs wie etwa organometallische SMMs,^[27] SMMs in Polyoxometallaten,^[28] Komplexe mit radikalischen Liganden,^[29] Metallocen-SMMs,^[30] SMMs kombiniert mit Spin-Crossover Eigenschaften^[31] und viele mehr.

Beim Design von SMMs sind einige Prinzipien einzuhalten, um SMM-Eigenschaften zu erzielen. Dazu gehören Metallzentren mit einer magnetischen Anisotropie wie Mn(III) , Co(II) oder Lanthanide und ein von null verschiedener Spin-Grundzustand. Um optimierte Eigenschaften wie eine hohe Blocktemperatur T_B oder eine hohe Potentialbarriere U zu erzielen, sind weitere Parameter zu beachten, worauf in Kapitel 1.3 eingegangen wird.

Eine Anwendung von SMMs ergibt sich nicht nur in der Datenspeicherung. So bieten sich potentielle Anwendungen als Qubits in Quantencomputern an.^[32] Hierbei ist es wichtig, dass die Relaxationszeit hoch genug ist, um eine Spin-Spin Relaxation zu ermöglichen, jedoch weiterhin kurz genug, um eine geeignete Qubit-Reset-Zeit beizubehalten.^[32] Ein Problem bei dieser Anwendung ist ein Verlust der magnetischen Eigenschaften der SMMs nach dem Aufbringen auf Oberflächen. Dies konnte kürzlich durch Aufbringen auf eine isolierende MgO-Schicht unterbunden werden.^[33]

Auch die Verwendung als magnetisches Kühlmittel liegt im Bereich des Möglichen. Diese Eigenschaft beruht auf dem magnetokalorischen Effekt (MCE). Dieser ist definiert als die Änderung der isothermalen magnetischen Entropie ΔS_m und der Änderung der adiabatischen Temperatur ΔT_{ad} nach der Änderung des angelegten Magnetfeldes H :^[34]

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

Demnach ist es möglich mit geeigneten Materialien durch Änderung des Magnetfeldes eine Änderung der magnetischen Entropie zu erzielen und dementsprechend auch die Temperatur zu beeinflussen. Die Untersuchung von superparamagnetischen Nanopartikeln für magnetische Kühlung hat zwar einiges an Interesse auf sich gezogen,^[35] aber interpartikuläre Wechselwirkungen und eine Partikelgrößenverteilung haben einen großen negativen Einfluss auf den MCE. SMMs hingegen zeichnen sich durch geringe intermolekulare Wechselwirkungen und eine ideale Monodispersität aus.

1.2 Oxim-Liganden in der SMM-Chemie

Für einen hohen Spin-Grundzustand in polynuklearen Komplexen ist es wichtig, dass zwischen den einzelnen Metall-Ionen eine starke ferromagnetische Austauschwechselwirkung vorliegt. Die vorherrschende Wechselwirkungsart ist jedoch antiferromagnetisch,^[36,37] weshalb es wichtig ist, Metallzentren mit Liganden zu verbinden, die eine ferromagnetische Kopplung ermöglichen. Eine solche Möglichkeit bietet die Oxim-Gruppe. Diese funktionelle Gruppe bietet viele verschiedene Koordinations- und Verbrückungsmodi und ist damit gut geeignet, um polynukleare Komplexe zu verwirklichen (siehe Abbildung 3).^[38]

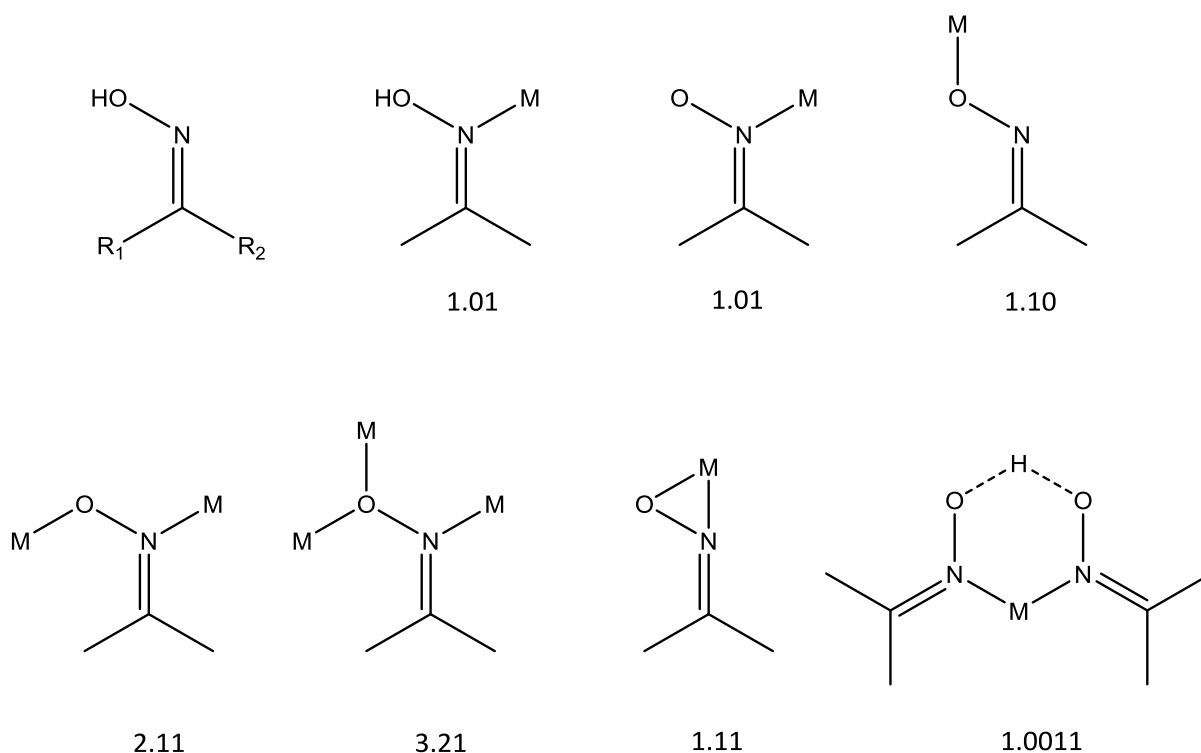


Abbildung 3 Koordinationsmodi von Oxim-Gruppen. Links oben ist ein unkoordiniertes Oxim gezeigt.

Bezeichnung der Modi nach der Harris-Notation.^[39] Modus 1.01 existiert auch deprotoniert.

In die SMM-Chemie fand die Oxim-Gruppe Einzug, als ein neuer Oxim-haltiger Komplex $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$ (**[Mn₆sao]**, sao = doppelt deprotoniertes Salicylaldoxim) beschrieben wurde, der erstmals eine höhere Blocktemperatur als **[Mn₁₂]** besitzt. Dieser hexanukleare Komplex ist aus zwei Mn₃-O-Einheiten aufgebaut, die durch Oxim-Gruppen verbrückt werden. Zusätzliche Lösungsmittelmoleküle und Benzoat vervollständigen die Koordinationssphäre von Mn. Der Spin-Grundzustand ist $S = 4$, was auf teilweise antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Durch weitere Untersuchungen

hat sich aber herausgestellt, dass der Torsionswinkel Mn-N-O-Mn einen entscheidenden Einfluss auf die Austauschwechselwirkung hat. Ein Torsionswinkel größer als 31° sorgt für eine ferromagnetische Kopplung. Dieser lässt sich durch Einbringen von sterisch anspruchsvolleren Resten am Oxim anstelle des Wasserstoffs steuern. Letztendlich kann durch Verwendung des ethylsubstituierten Oxims und 3,5-Dimethylbenzoat der Winkel auf einen günstigen Wert von 31° gebracht werden. Der Gesamtspin beträgt dann $S = 12$ (siehe Abbildung 4).^[40]

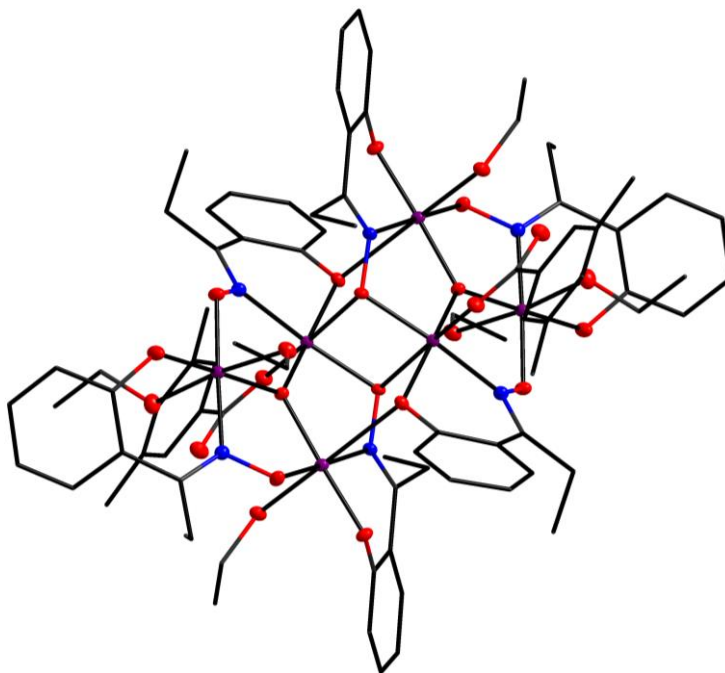


Abbildung 4 Optimierter $[\text{Mn}_6\text{sao}]$ -Komplex mit maximalen Spin-Grundzustand. C schwarz, O rot, N blau, Mn lila.

Durch Kombination dieser hervorragenden Eigenschaften des Oxims mit der hohen Anisotropie der Lanthanide konnte in der AG Hołyńska ein heterometallischer Komplex $\text{Mn}_6\text{O}_3(\text{sao})_6(\text{OMe})_6\text{Ln}_2(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}$) synthetisiert werden, der die Vorzüge des Oxims noch weiter unterstreicht. Der Tb-Vertreter besitzt eine Potentialbarriere von über 100 K (siehe Abbildung 5).^[41]

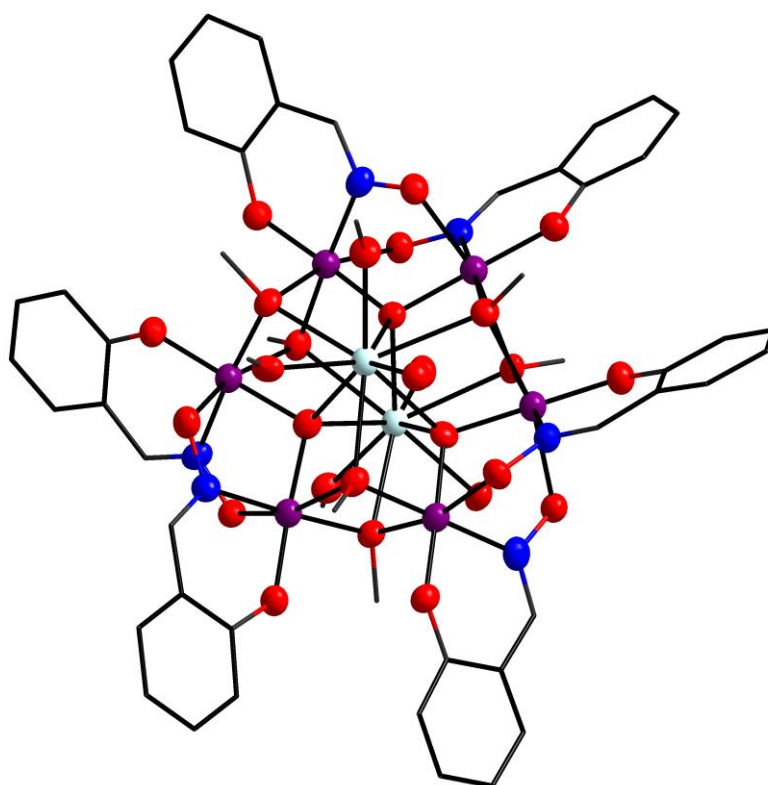


Abbildung 5 $[\text{Mn}_6\text{Tb}_2]$ -Komplex mit einer Potentialbarriere von über 100 K. C schwarz, O rot, N blau, Mn lila, Tb helltürkis.

1.3 Rationales Design von SMM

Starke Bemühungen um das Verständnis der Funktionsweise und des Aufbaus von SMMs sorgen dafür, dass ein rationales Design möglich wird, in dem die gesammelten Erkenntnisse für verbesserte Eigenschaften sorgen.^[11,18,42–44] Hierbei wurden von Glaser et al. fünf wesentliche Punkte aufgestellt, die zwangsweise erfüllt sein müssen, um SMMs mit außergewöhnlichen Eigenschaften herstellen zu können.^[45] Diese Punkte sollen hier kurz aufgelistet und erläutert werden:

An erster Stelle steht ein hoher Spin-Grundzustand. Dieser ist direkt beteiligt an der Potentialbarriere U . Dementsprechend lässt sich die Potentialbarriere U darüber gewissermaßen optimieren. Ein hoher Spin-Grundzustand ist zudem wichtig, um potentiell QTM entgegenzuwirken.

Zweitens wird eine hohe magnetische Anisotropie gefordert. Diese drückt sich indirekt in dem Nullfeldaufspaltungsparameter D aus. Die Art der Anisotropie kann in jeglicher Form eingebracht werden, sei es durch Kopplung mehrerer anisotroper Metallzentren oder durch ein stark anisotropes Metallion. Vorteilhaft haben sich bereits die hohen Anisotropie der Lanthanide und Actinide herausgestellt.

Drittens wird eine Kontrolle der molekularen Topologie als notwendig erachtet. Hierbei hat sich herausgestellt, dass mindestens eine C_3 -Symmetrie vorliegen soll, um rhombische Terme zu reduzieren, welche hauptsächlich für QTM verantwortlich sind. Im Gegenzug muss die Symmetrie niedriger als kubisch sein, um sicherzustellen, dass sich lokale Anisotropien nicht aufheben. Weiterhin sollte eine kollineare Anordnung der Anisotropie-Tensoren angestrebt werden, um den größten gemeinsamen Effekt zu erzielen.

Der vierte Punkt in der Liste zielt auf die Kontrolle der Kristallstruktur ab. Diese soll nicht die molekulare Symmetrie reduzieren, da hochsymmetrische Moleküle in niedrigen Symmetrien ihre hohe Symmetrie verlieren können. Weiterhin sollten die Symmetrie-Achsen der Moleküle im Kristall parallel angeordnet sein, um transversale Komponenten von Streufeldern benachbarter Moleküle zu minimieren.

Zuletzt ist es wichtig, dass der Grundzustand energetisch ausreichend von angeregten Zuständen separiert ist. Für polynukleare SMM heißt das, dass eine starke Austauschwechselwirkung vorliegen sollte. Dies reduziert die Mischung mit angeregten Zuständen und erhöht somit die Potentialbarriere.

Zwar ist es möglich, SMMs zu generieren, ohne alle Punkte gleichzeitig zu erfüllen, aber Glaser betont, dass nur unter Beachtung aller Punkte SMMs mit besten Eigenschaften entstehen dürften. Diese Erkenntnisse wurden bei der Synthese von siebenkernigen Komplexen mit triplesalen-Liganden einbezogen. So konnten Schritt für Schritt bessere Eigenschaften bei den erhaltenen Komplexen beobachtet werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 6 zu sehen.^[45]

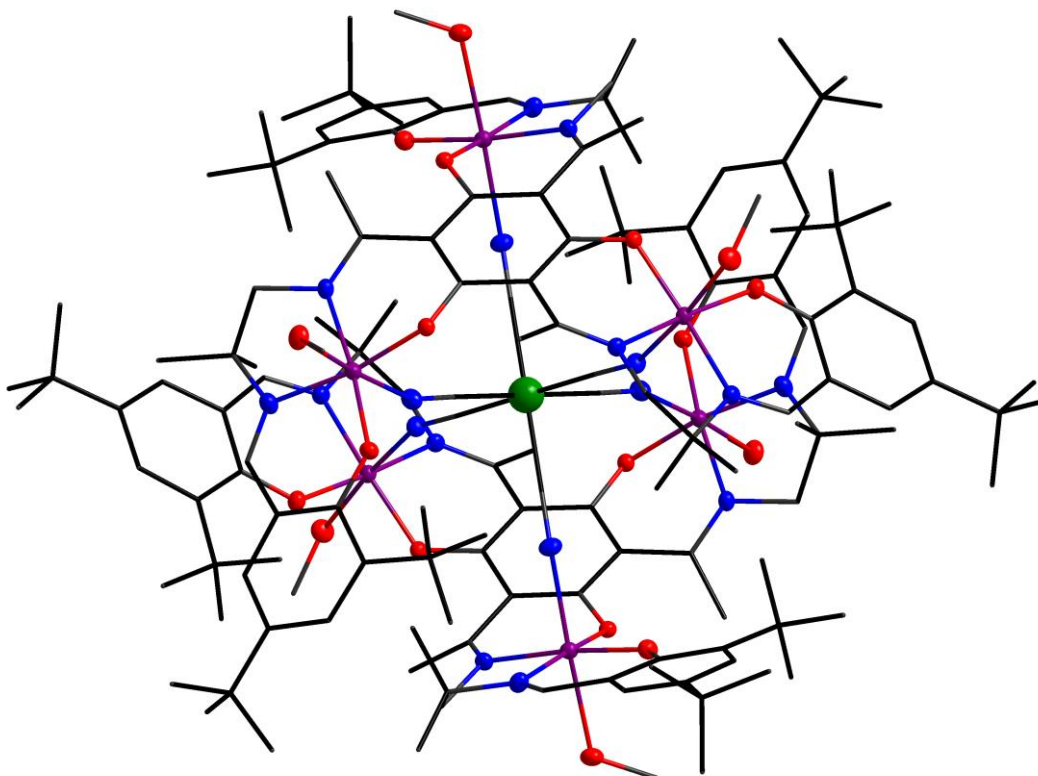


Abbildung 6 $[\text{Mn}_6\text{Cr}]$ -Komplex erstellt unter Beachtung der zuvor genannten Punkte. C schwarz, N blau, O rot, Mn lila, Cr dunkelgrün, H der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

1.4 Trends in der SMM-Chemie

Der Archetyp **[Mn₁₂]** hat eine Blocktemperatur von etwa 3 K und eine Potentialbarriere von etwa 60 K.^[46] Seit der ersten Untersuchung dieser Verbindung konnte nach einer längeren Anlaufphase viele neue SMMs mit besseren Werten synthetisiert werden. Weitere Meilensteine stellen die bereits besprochenen Bisphthalocyanato-Lanthanoide und die **[Mn₆sao]**-Komplexe dar. Der erste Vertreter der Bisphthalocyanato-Lanthanoide **[Pc₂Tb]·TBA⁺** (Pc = Phthalocyanat, TBA = Tetrabutylammonium) besitzt eine Potentialbarriere von 331 K.^[17] Intensive Optimierungen an diesem System haben dafür gesorgt, dass die Potentialbarriere in einem neutralen heteroleptischen Doppeldecker **[Pc'PcTb]** (Pc' = Octa(*tert*-butylphenoxy)-phthalocyanat) deutlich erhöht werden konnte und somit eine Potentialbarriere von 939 K bei einer Blocktemperatur von 2 K erreicht werden.^[47] An diesem Beispiel lässt sich bereits erkennen, dass es schwierig ist, Blocktemperatur und Potentialbarriere gleichermaßen zu erhöhen. Für den optimierten **[Mn₆sao]**-Komplex wurde eine Potentialbarriere von 86 K bei einer Blocktemperatur von 4.5 K verwirklicht.^[40] Das Spektrum der Oxim-Komplexe besitzt durch den ebenfalls bereits genannten heterometallischen **[Mn₆Tb₂]**-Komplex einen Vertreter mit einer Potentialbarriere von 103 K und einer Blocktemperatur von 8.7 K.^[41]

Einen Schritt weg von den bisherigen Ansätzen wurde durch Long et al. mit der Synthese einer linearen Fe(I)-Verbindung **[(222-crypt)K][Fe(C(SiMe₃)₃)₂]** gemacht, welche eine Potentialbarriere von 325 K bei einer Blocktemperatur von 6.5 K besitzt.^[18] Zwar weist dieser Komplex keine höheren Werte als bisherige Spitzenreiter auf, zeigt aber deutlich, dass auch abseits der stark erkundeten Gebiete der SMM-Chemie nennenswerte Beiträge geleistet werden können.

Der Spitzenreiter in Sachen Blocktemperatur ist aktuell ein Tb-Komplex mit Radikal-Ligand **[(18c6)K(THF)₂]{(Me₃Si)₂N)₂(THF)Tb)₂(μ-η²:η²-N₂)}** (**[TbN₂]**, siehe Abbildung 7) mit einer Blocktemperatur von 14 K, wobei die Potentialbarriere mit 327 K deutlich hinter den Erwartungen zurück bleibt.

Neueste Bemühungen haben sich zum Ziel gesetzt, ein axiales Ligandenfeld zu erzeugen, welches den anisotropen Charakter noch weiter verstärkt. Dies ist mit der Synthese von **[Dy(O^tBu)₂(py)₅]BPh₄** (O^tBu = *tert*-Butanolat, py = Pyridin, BPh₄ = Tetraphenylborat) der

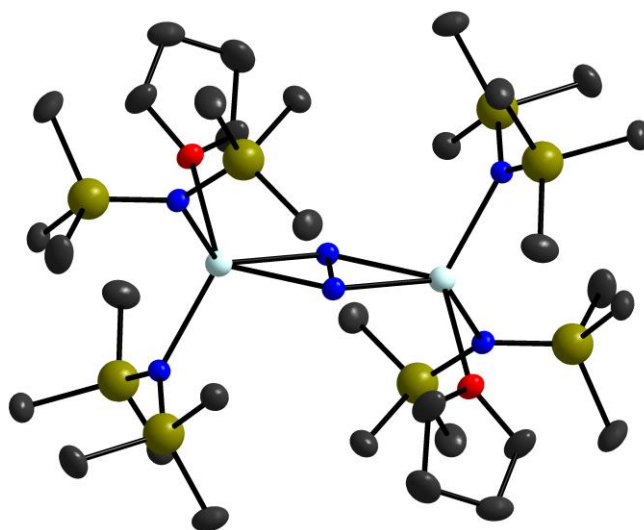


Abbildung 7 Anionenstruktur von $[\text{TbN}_2]$ mit Rekordblocktemperatur von 14 K. C schwarz, N blau, O rot, Si dunkelgelb, Tb türkis.

Gruppe um Winpenny gelungen. Dieser Komplex hat eine Rekordpotentialbarriere von 1815 K bei einer Blocktemperatur von 14 K (siehe Abbildung 8).^[48] Dabei wurde sich die Anisotropie des Dy zu Nutze gemacht. Durch Erreichen einer pentagonal bipyramidalen Koordinationssphäre mit Pyridin-Liganden in der äquatorialen Position ist es zu einer optimalen Synergie gekommen, welches sich in den herausragenden Eigenschaften widerspiegelt.

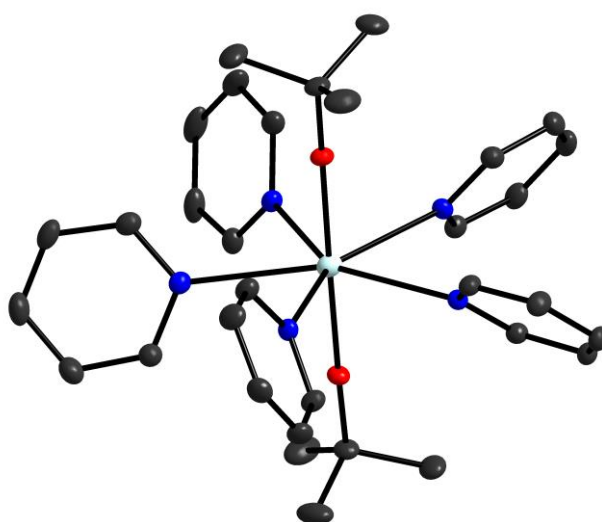


Abbildung 8 Aktueller Potentialbarrierenrekordhalter. C schwarz, N blau, O rot, Dy türkis.

2. Motivation und Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit soll es sein, die Vorgaben des rationalen Designs von SMMs anzuwenden und die Liganden dafür zu gestalten. Der Einsatz von Oxim-Liganden erweist sich hierbei als vielversprechend, weil diese vielfältige Koordinationsmodi zulassen und in der Vergangenheit bereits große Aufmerksamkeit im Gebiet der SMMs erregt haben. Zudem soll eine dreizählige Symmetrie-Achse im Liganden vorliegen, um diese potentiell auf den entstehenden Komplex zu übertragen und darüber die Möglichkeit des QTM zu unterdrücken. Tripodale Liganden sind häufig mit einem zentralen Stickstoff in der Literatur zu finden und können somit hier Verwendung finden. Dies führt zu einer ersten potentiellen A-Typ-Ligandenklasse, bei dem neben der Aminfunktion einfache Alkylketten mit Oximen kombiniert werden (siehe Abbildung 9 links). Dabei ergibt sich am Ende der Alkylkette eine Möglichkeit zur weiteren Derivatisierung, um sterische oder auch elektronische Effekte einzubringen.

Ein weiteres Grundgerüst kann in Phloroglucin gesehen werden, welches bereits in den triplesalen-Komplexen von Glaser beobachtet werden kann. Diese machen sich den Spinpolarisationsmechanismus^[49–51] zu Nutze und sorgen dadurch für einen maximalen Spin-Grundzustand. Durch die Planarität kann eine Ausrichtung der Anisotropie-Achsen forciert werden. Die Oximgruppen können hier nun ähnlich dem Salicylaldoxim eingebracht werden, wodurch sich eine weitere B-Typ-Ligandenklasse ergibt (siehe Abbildung 9 mitte). Auch hier besteht eine Möglichkeit der Derivatisierung, um den Einfluß sterischer wie auch elektronischer Effekte einbringen zu können und so die Eigenschaften des Liganden zu variieren.

Zudem soll der Versuch unternommen werden, weitere Metallionen in die Verbindungen zu integrieren, welche durch die Ligandenhülle zu Kopplungen mit weiteren Metallzentren in der Lage sind. Eine bisher nicht in der Literatur beobachtete C-Typ-Ligandenklasse könnte dafür Grundlagen schaffen (siehe Abbildung 9 rechts). Hierbei wird sich die Eigenschaft eines Kryptanden zu Nutze gemacht, bei dem eine Seite offen ist und eine dem Oxim verwandte Hydroxamsäure-Gruppe beinhaltet, um die Bildung von polynuklearen Komplexen zu ermöglichen. Auch hier ist eine Möglichkeit der Derivatisierung gegeben, um einen Einfluss auf die Ligandeneigenschaften ausüben zu können.

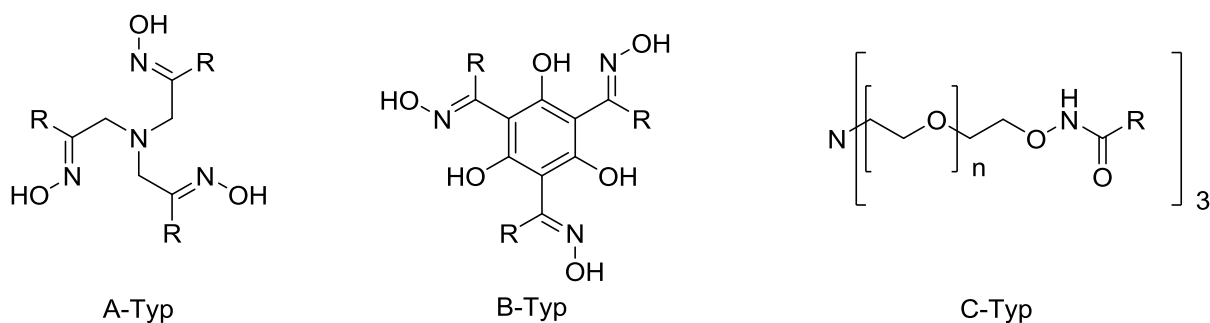


Abbildung 9 Repräsentative Strukturformeln der verschiedenen angestrebten Ligandenklassen.

Das Ziel dieser Arbeit soll darin liegen, Liganden der vorgestellten Typen zu synthetisieren und ihre Eigenschaften als Liganden zu untersuchen und im speziellen Komplexe mit magnetisch interessanten Metall-Ionen wie Mn(III) oder Lanthaniden zu bilden.

In der vorangegangenen Masterarbeit konnten bereits erste Komplexe mit dem A-Typ Liganden $\mathbf{A}^1\text{H}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$) synthetisiert werden.^[52] Darunter befindet sich ein Mn(IV)-Dimer $[\mathbf{A}^1\text{Mn}(\text{OHMe})\text{N}_3]_2 \cdot 2 \text{ MeOH I}$, in dem der Ligand in einer *in situ* intramolekularen Zyklisierung zu einem tetraazaadamantanartigen Liganden umlagert. Die Verbrückung der Mn-Atome erfolgt durch Azid-Gruppen (siehe Abbildung 10). Die Chemie dieses Liganden soll nun ausgehend davon zum einen von dem Dimer fortgesetzt werden zu magnetisch interessanteren Oxidationsstufen und zum anderen auch auf andere Metall-Ionen ausgeweitet werden. Für die übrigen Ligandenklassen gibt es bisher keine Literaturbeispiele. Diese sollen synthetisiert werden und zur Reaktion mit Metallsalzen gebracht werden, um die daraus entstehenden Komplexe auf ihre Eignung als potentielle SMM zu untersuchen. Dabei sollen einfache Reste gewählt werden und im weiteren Verlauf auch an diesen Resten Modifikationen vorgenommen werden, um das Spektrum dieser Klassen zu erweitern.

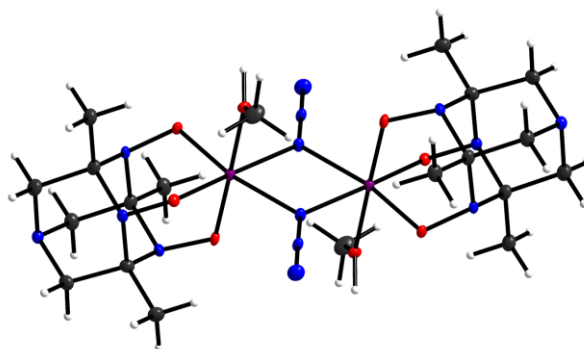


Abbildung 10 Molekülstruktur des bereits bekannten Mn-Dimers I. Mn lila, C schwarz, N blau, O rot und H weiß.

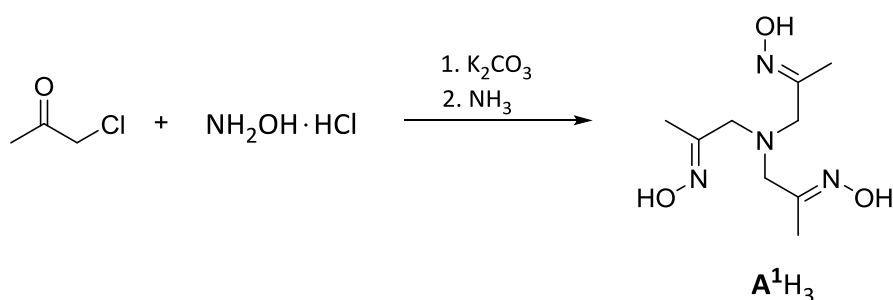
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Liganden des A-Typs

3.1.1 Der Ligand A^1H_3 und seine Reaktivität

Eine Recherche nach einfacheren Liganden mit dreizähliger Symmetrie lenkte die Aufmerksamkeit auf ein dreifach Oxim-substituiertes Amin A^1H_3 .^[53] Dieses wurde bereits in einigen Reaktionen mit Metallsalzen eingesetzt und es wurden bereits Komplexe mit Ni,^[54] Cu,^[55] Zn^[56] und Co/Ln (Ln = La, Sm, Gd)^[57] realisiert. Hierbei zeigte A^1H_3 neben der Fähigkeit, chelatisierend ein Metallatom zu binden auch die Möglichkeit, über das Oxim eine Verbrückung zu erzielen und zweikernige Komplexe zu bilden.^[58] Dies sollte auf die hier interessanten Metalle ausgeweitet werden.

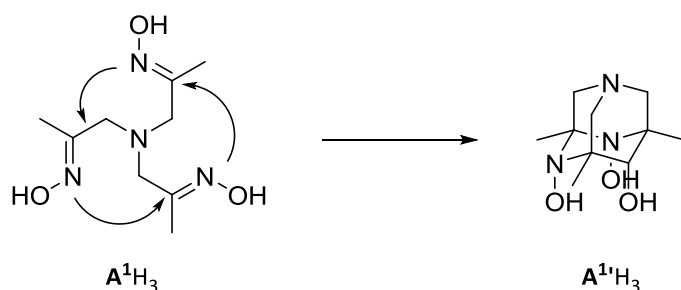
Die Darstellung von A^1H_3 (R = Me) erfolgt in einer Eintopfsynthese aus Chloraceton, welches *in situ* zum Chloracetoxim umgesetzt wird und anschließend mit Ammoniak unter Abspaltung von drei Formeleinheiten HCl zur Zielverbindung kondensiert. Zwar beträgt die Ausbeute nur 52%, aber die leicht erhältlichen Edukte und die einfache Reaktionsführung ermöglichen eine Synthese im großen Maßstab.^[57]



Schema 1 Synthese von Ligand A^1H_3 .

Zur Produktfindung wurde folgende allgemeine Synthese-Methode verwendet: Der Ligand wurde mit einem Übergangsmetallsalz und wahlweise einem Additiv in einem Lösungsmittel umgesetzt und nach anschließender Filtrierung das Lösungsmittel langsam abgedampft wird. Dabei sollten idealerweise Kristalle eines Produktes entstehen, die dann strukturell charakterisiert werden sollten. Das Anion der eingesetzten Übergangsmetallsalze war in den meisten Fällen Perchlorat, aber auch Acetat, Chlorid, Nitrat, Formiat, Acetylacetonat oder

Benzoat kamen zum Einsatz. Die Additive wurden ebenfalls aus einer breiten Palette gewählt. Dazu gehörten Natriumazid, Kaliumazid, Natriummethoxid, Lithiummethoxid, Kaliumoxalat, Natriumhydroxid, Natriumdicyanamid. Neben diesen Zusätzen wurden auch große organische Kationen hinzugefügt, um potentiell anionische Komplexe zu stabilisieren, dazu gehören Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetrabutyl-ammoniumbromid und Tetraphenylphosphoniumbromid. Es wurden auch Sequestrierungsreagenzien wie 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18c6) eingesetzt, um zusätzlich bereits enthaltene Alkalimetalle zu komplexieren. Als Lösungsmittel wurde neben Methanol auch Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril sowie Mischungen dieser verwendet. Zur Gewinnung von Kristallen wurden neben dem Abdampfen der Lösungen auch Überschichtungen mit Diethylether durchgeführt. Im Rahmen dieses Projekts wurde der Versuch unternommen, die Koordinationschemie mit weiteren Übergangsmetallen zu untersuchen. Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Cr-Salzen nach der allgemeinen Synthesemethode zeigte aber nur, dass eine Zyklisierung des Liganden zu **A^{1'}H₃** katalysiert wird. Diese Zyklisierung wurde bereits in der Literatur beobachtet und ist in Schema 2 dargestellt.^[59]



Schema 2 Zyklisierung von **A¹H₃**.

Die sauren Chrom-Salze sorgen dafür, dass der apikale Stickstoff protoniert wird und der zyklisierte Ligand als Nitrat-Salz **A^{1'}H₄NO₃** auskristallisiert. Die zugehörige Kristallstruktur konnte bestimmt werden. Das Salz des zyklisierten Liganden [**A^{1'}H₄**]**NO₃** **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ in Form von farblosen Stäbchen (siehe Abbildung 11, Label und kristallographische Daten im Anhang). **1** besitzt ein 1,4,6,10-Tetraazaadamantan-Grundgerüst. Zwei der O-Atome der Oxime befinden sich in axialer Position, eines in equatorialer Position des C₃N₃-Sechsring. Die Moleküle sind in Säulen parallel zur a-Achse angeordnet, wobei diese alternierend nach oben und unten ausgerichtet sind (siehe Abbildung 12). Die Nitrat-Anionen sind zwischen den Säulen angeordnet und über Wasserstoff

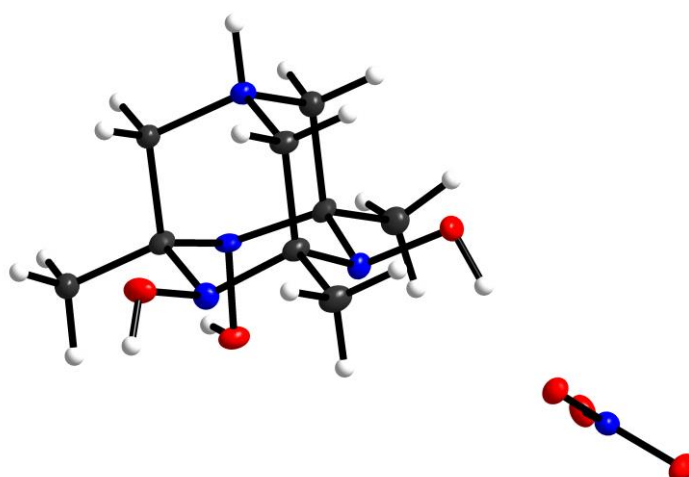


Abbildung 11 Molekülstruktur von 1 im Kristall. C schwarz, N blau, O rot und H weiß.

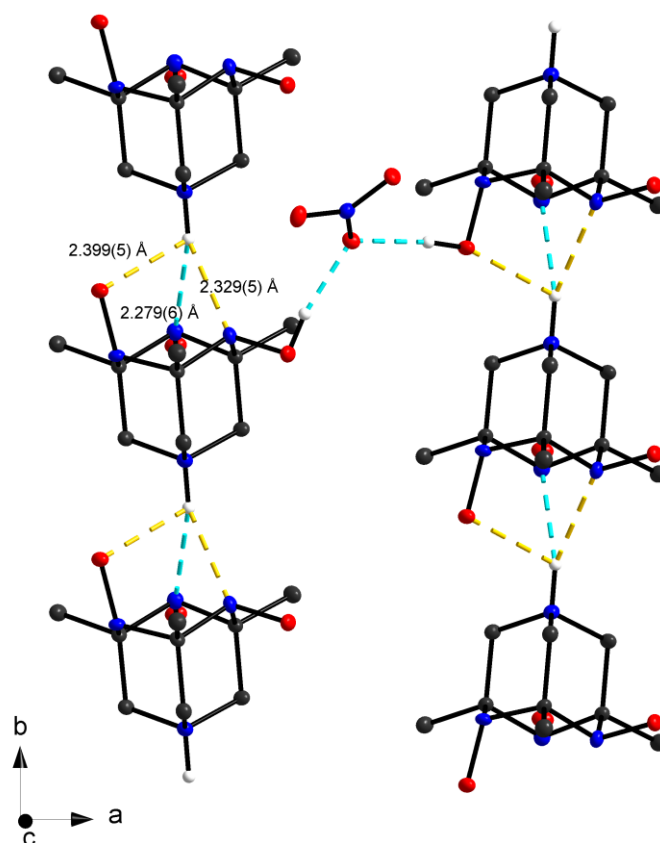


Abbildung 12 Säulen parallel zur b-Achse mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. C schwarz, H weiß, N blau, O rot. Nur die Wasserstoffatome der Wasserstoffbrückenbindungen sind eingezeichnet.

brückenbindungen mit den Säulen verbunden. Eine Isolierung des Salzes erfolgte nicht, da bereits ein Syntheseweg für den unprotonierten zyklisierten Liganden bekannt ist und das Salz dessen für weitere Reaktionen nicht von Interesse ist. Eine Komplexbildung mit Cr konnte in keiner der Reaktionen beobachtet werden.

Der folgende Teil zum Thema Mn-Dimere ist ein Auszug aus einer sich in Revision befindlichen Publikation. Aus meiner Masterarbeit war, wie bereits in der Motivation gezeigt, ein Mn-Komplex bekannt, der ebenfalls den zyklisierten Liganden **A**¹H₃ beinhaltetete. Im Ausblick der Masterarbeit wurde bereits ein verwandter Komplex gezeigt, der anstelle der Azid-Verbrückung eine Methoxid-Verbrückung aufwies. Darauf wurde weiter aufgebaut, wobei zunächst eine Charakterisierung des methoxyverbrückten Dimers [A¹Mn(OHMe)OMe]₂ **2** erfolgte. Dieses wurde analog zu dem azidverbrückten Dimer **1** hergestellt, indem anstelle von Natriumazid Lithiummethoxid und statt einem Überschuss äquimolare Verhältnisse verwendet wurden. **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* in Form von dunkelroten Blöcken (siehe Abbildung 13, Label und kristallographische Daten im Anhang). Im Vergleich zum bereits bekannten Dimer **A** ist kein Methanol als Kristalllösungsmittel enthalten und die an das Mn koordinierten Methanolo-Liganden bilden eine intramolekulare Wasser-

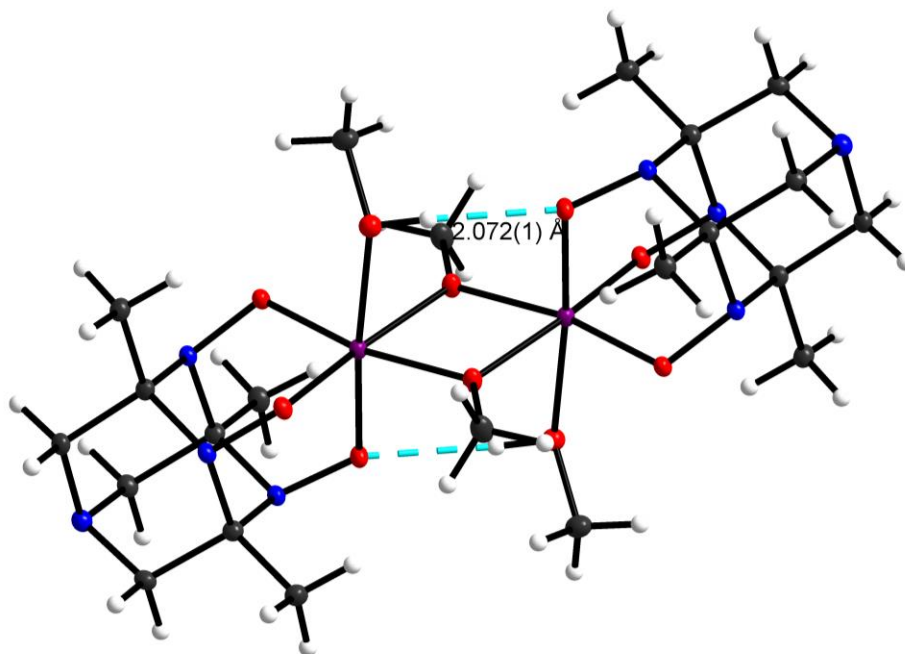


Abbildung 13 Molekülstruktur von **2** im Kristall mit eingezeichneter intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

stoffbrückenbindung zu einem $A^{1'}$ -O des benachbarten Mn aus. Der Abstand zwischen den Mn-Atomen beträgt 3.1000(7) Å und ist etwas kürzer als in dem azidverbrückten Dimer **I** (3.312(1) Å), was auf die kürzeren Mn-O-Bindungen der Verbrückung zurückzuführen ist. Wie schon für das Dimer **I** kann durch Abzählen der Ladung aus der Struktur ein Indiz für eine formale Oxidationsstufe von +4 des Mn-Ions gefunden werden. Für die Oxidationsstufe +4 ist in der Literatur bisher kein derartiges Dimer mit Methoxid-Verbrückung bekannt. Jedoch sind solche Motive mit Alkoxid-Verbrückung in Komplexen der Oxidationsstufen +2 und +3 häufig.^[60] In den Bindungslängen spiegelt sich die Oxidationsstufe kaum wieder, da diese mit 1.8700(12) – 1.9367(13) Å für die Mn1- $A^{1'}$ -O-Bindungen, 2.2387(13) Å für die Mn-OHMe-Bindung und 1.9818(13) und 2.0050(13) Å für die verbrückenden Mn-O-Bindungen vergleichbar zu den jeweiligen Abständen in der Literatur für Verbindungen mit Mn in der Oxidationsstufe +3 sind.^[60]

Man kann das Reaktionsprinzip der Bildung von Dimeren noch auf andere Brücken übertragen. Erfolgreich gelungen ist dies beim Einsatz von Kaliumoxalat als Additiv. Erwähnenswert ist, dass das enthaltene Kalium eine essentielle Rolle spielt, da bei Verwendung anderer Oxalat-Salze kein Produkt beobachtet werden konnte. Grund dafür kann in der Bildung von Kaliumperchlorat als Triebkraft gesehen werden, welches immer als farblose Kristalle in der Produktlösung beobachtet werden konnte. Man erhält ein vollkommen analoges Dimer $[A^{1'}Mn(OHMe)]_2ox \cdot 2 MeOH$ **3**. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von dunkelroten Plättchen (siehe Abbildung 14, Label und kristallographische Daten im

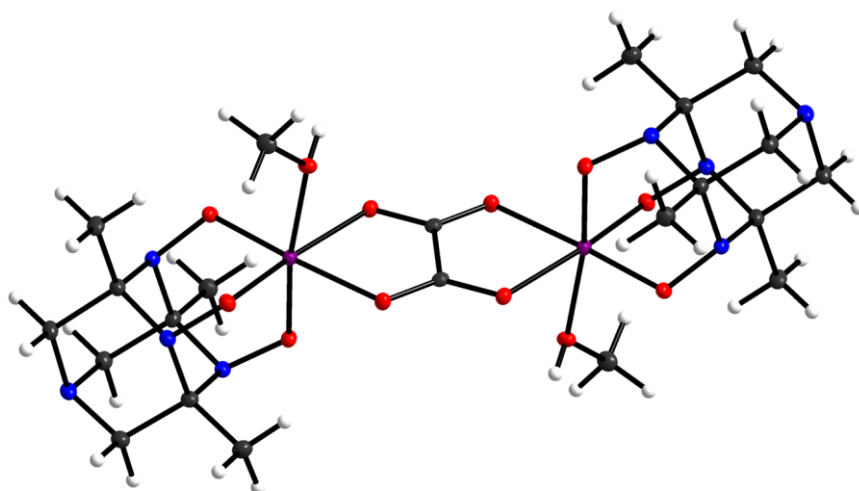


Abbildung 14 Molekülstruktur von **3** im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

Anhang). Das Dimer **3** weist abgesehen von der sich unterscheidenden Verbrückung keine wesentlichen Unterschiede zu **A** und **2** auf. Der Abstand zwischen den Mn-Atomen ist durch den großen Brückenligand auf 5.4329(5) Å angestiegen. Wie auch bei **A** sind zwei Methanol-Moleküle als Kristalllösungsmittel enthalten, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Ligand-O ausbilden. Auch die Methanol-Liganden bilden analog zu **A** Wasserstoffbrücken zum apikalen N benachbarter Moleküle aus. Insgesamt ergibt sich daraus eine Schicht parallel zu (011). Auch hier ergibt sich eine Oxidationsstufe von +4 für die Mn-Ionen. Im Falle der Oxalat-verbrückten Mn-Verbindungen stellt diese Oxidationsstufe ebenfalls eine Rarität dar. In der Literatur wurden hauptsächlich Beispiele mit der Oxidationsstufe +2 veröffentlicht. [61,62] Ein kleiner Unterschied ist auch in der Ausrichtung der Methanol-Liganden zu beobachten. Dies lässt sich aber aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf packungstechnische Ursachen zurückführen. Von den Dimer **1**, **2** und **3** wurden zur näheren Untersuchung der Oxidationsstufe SQUID-Messungen durchgeführt. Die Auftragungen sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 zu sehen. Für **2** wurde eine Auftragung von χ_{mol} gegen T gewählt, um den leichten Anstieg bei tiefen Temperaturen hervorzuheben. Die Werte für $\chi_{\text{mol}}T$ bei Raumtemperatur sind 4.04 cm³mol⁻¹K, 3.28 cm³mol⁻¹K und 4.36 cm³mol⁻¹K für **1**, **2** beziehungsweise **3**. Der theoretische Wert für zwei spin-only Mn(IV)-Ionen beträgt 3.87 cm³mol⁻¹K. Für **1** und **3** sind die Werte leicht erhöht. Dies kann durch Einführung eines

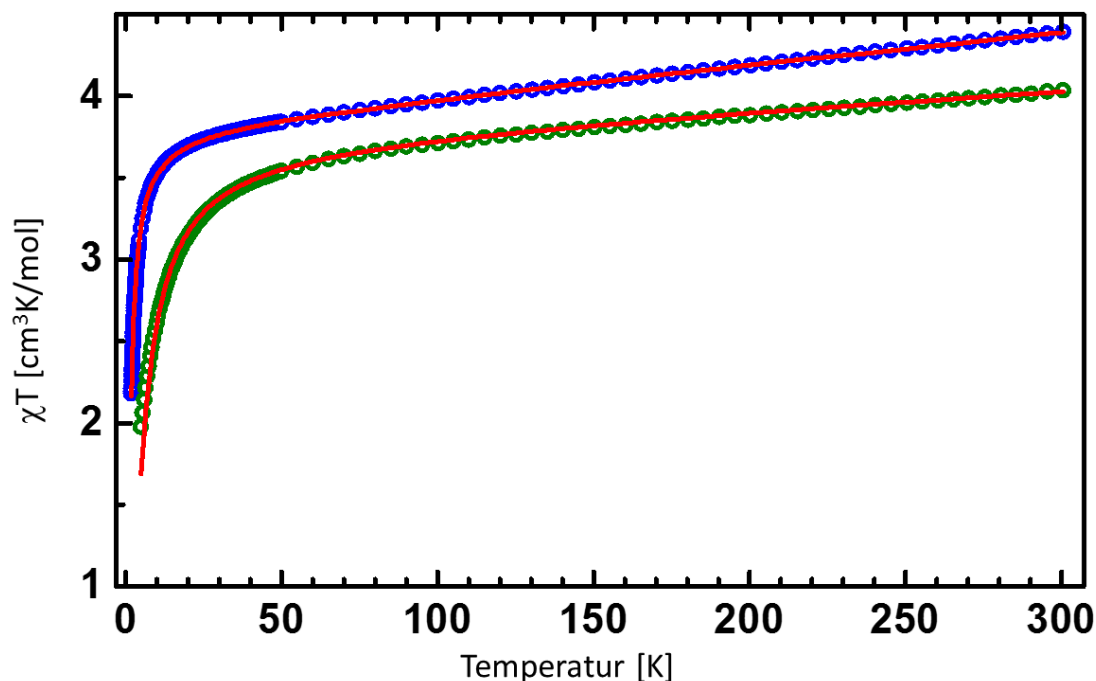


Abbildung 15 Auftragung von $\chi_{\text{mol}}T$ gegen die Temperatur von **1** (grüne Kreise) und **3** (blaue Kreise). Die Kreise stellen experimentelle Werte dar, die roten Linien wurden mithilfe von Formel (3) berechnet.

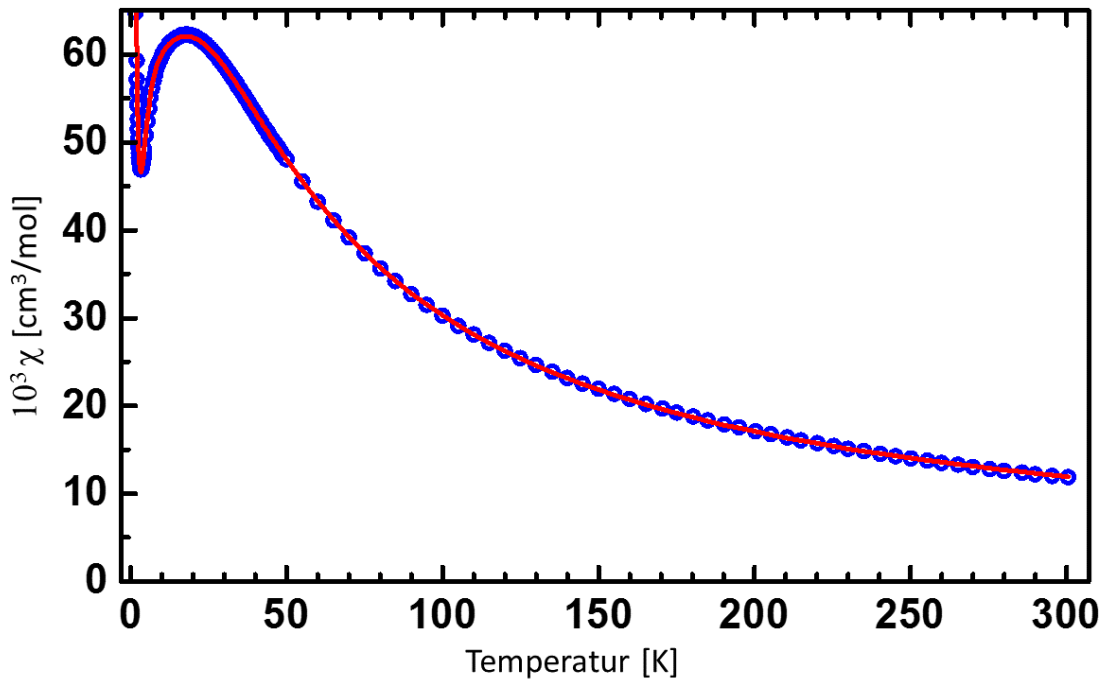


Abbildung 16 Auftragung von χ_{mol} gegen die Temperatur für **2**. Die Kreise stellen experimentelle Werte dar, die rote Linie wurde mithilfe von Formel (3) berechnet.

temperaturunabhängigen Paramagnetismus-Parameter (TIP) erklärt werden. Für **2** ist der Wert deutlich niedriger, was starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen zugeschrieben werden kann, durch die der Wert merklich kleiner wird. Dementsprechend lassen sich die Vermutungen der Oxidationsstufe aus der Kristallstruktur bestätigen und es liegt tatsächlich Mn in der Oxidationsstufe +4 vor. Bei **1** und **3** kann bei tiefen Temperaturen ein drastisches Absinken von $\chi_{\text{mol}}T$ beobachtet werden, was durch einsetzende antiferromagnetische Wechselwirkungen erklärt werden kann. Für **2** ist dieses Abfallen bei tiefen Temperaturen noch stärker, was noch stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen bedeuten.

Für die Bestimmung der Kopplungskonstante J wurde der Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamiltonian \mathbf{H} in der Form $\mathbf{H} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ verwendet. Daraus ergibt sich für die Suszeptibilität:^[63]

$$\chi_{\text{dim}} = \frac{N \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x}} \quad (3)$$

N = Avogadro-Konstante; μ_B = Bohr'sches Magneton, g = Landé-Faktor, k_B = Boltzmann-Konstante

wobei

$$x = \frac{J}{k_B T} \quad (4)$$

Die Suszeptibilität von monomeren Verunreinigungen mit $S = 3/2$ ist:

$$\chi_{mon} = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3k_B T} \frac{15}{4} \quad (5)$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtsuszeptibilität mit a als Anteil der jeweiligen Spezies:

$$\chi = (1 - a)\chi_{dim} + 2a\chi_{mon} + 2TIP \quad (6)$$

Für **2** konnten mit Hilfe dieser Formeln folgende Werte erhalten werden: $J = -5.00(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.957(1)$, $a = 0.031$, $TIP = 390(10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Für **1** und **3** konnten auf diesem Wege keine sinnvollen Werte erhalten werden, da im Tieftemperatur-Bereich zu hohe Werte vorliegen, was nur durch unrealistisch hohe Monomer-Verunreinigungen erklärt werden könnte. Durch eine Kooperation mit Dr. A. Ozarowski am National High Magnetic Field Laboratory der Florida State University konnten Hochfeld-EPR-Messungen durchgeführt werden. Diese zeigen, dass in **1** und **3** eine nicht zu vernachlässigende Nullfeldaufspaltung vorliegt und diese daher Probleme bei den Tieftemperatur-Suszeptibilitäten verursachen. Eine ausführliche Interpretation der EPR-Ergebnisse erfolgt durch die Kooperationspartner in der Publikation. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kopplung bei **1** und **3** zwar antiferromagnetisch ist, aber niedriger als für **2**.

Weiterhin wurden UV-Vis-Spektren von 0.1 mM Lösungen in THF aufgenommen (siehe Abbildung 17). Man kann für alle Verbindungen zwei Peaks und im Bereich um 550 nm eine

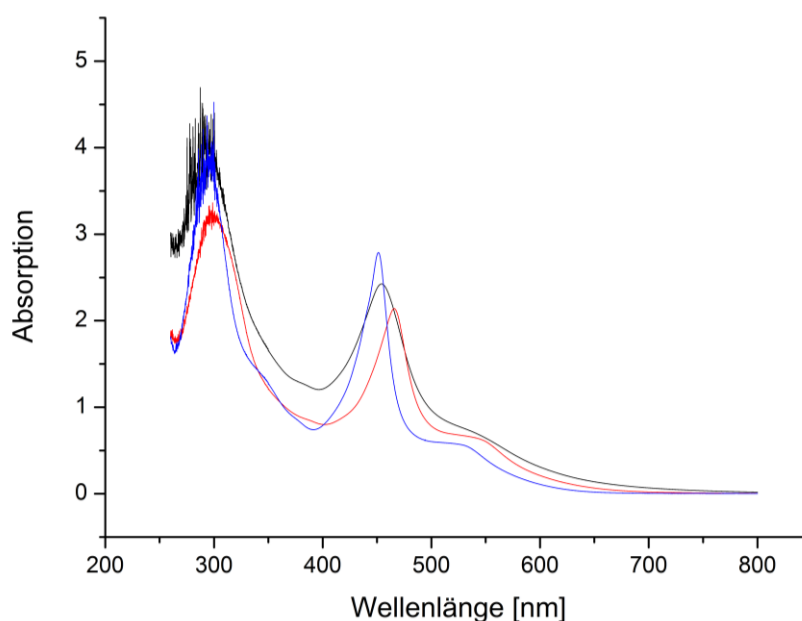


Abbildung 17 UV-Vis Spektren von **1** (rot), **2** (schwarz) und **3** (blau).

Schulter erkennen. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz lassen sich daraus der molare Extinktionskoeffizienten ε bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Molare Extinktionskoeffizienten der Verbindungen 1, 2 und 3.

| | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|----------|----------|
| Peak 1 [nm] | 298 | 295 | 298 |
| ε_{M1} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 32200 | 40600 | 38600 |
| Peak 2 [nm] | 465 | 454 | 451 |
| ε_{M2} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 21400 | 24200 | 27900 |
| Schulter | 542 | 540 | 536 |
| ε_S [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 6400 | 7050 | 5700 |

Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten der Peaks kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Metall-Ligand Charge Transfer Banden handelt. Die Schulter kann zu d-d-Übergängen zugeordnet werden. Für d³-highspin Fälle mit oktaedrischem Ligandenfeld sollte dies der Übergang $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ (F) sein. Die übrigen Übergänge $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ (F) und $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ (P) sind nicht zu sehen und liegen vermutlich unter den Charge Transfer Banden.^[64] Dementsprechend ist die Bestimmung anderer Parameter nicht möglich.

Da die Oxidationsstufe +4 am Mn für die SMM-Chemie nicht von Interesse ist, sollte erörtert werden, ob eine Reduktion in die wesentlich interessantere Oxidationsstufe +3 zu verwirklichen ist. Dazu wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen an den Verbindungen durchgeführt. 1 mm Lösungen der Verbindungen in DMSO in einer 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung wurden dafür angesetzt und mit einer Scanrate von 200 mV/s gemessen (siehe Abbildung 18). Als interne Referenz wurde Ferrocen verwendet. Es wurden irreversible Reduktionspeaks bei $E = -1.56$ V vs $Fc^{0/+}$ für **1**, bei $E = -1.47$ V vs $Fc^{0/+}$ für **2** und bei $E = -1.47$ V vs $Fc^{0/+}$ für **3** und irreversible Oxidationspeaks bei $E = 0.36$ V vs $Fc^{0/+}$ für **1** und bei $E = 0.36$ V vs $Fc^{0/+}$ für **2** gefunden. Die Reduktionspotentiale sprechen dafür, dass einfache organometallische Reduktionsmittel wie Cobaltocen eine Reduktion ermöglichen dürften,^[65] wobei die irreversible Natur der Peaks auf eine Veränderung an der Struktur während der Reduktion hinweist. Auf diesen Sachverhalt soll an späterer Stelle zurückgekommen werden.

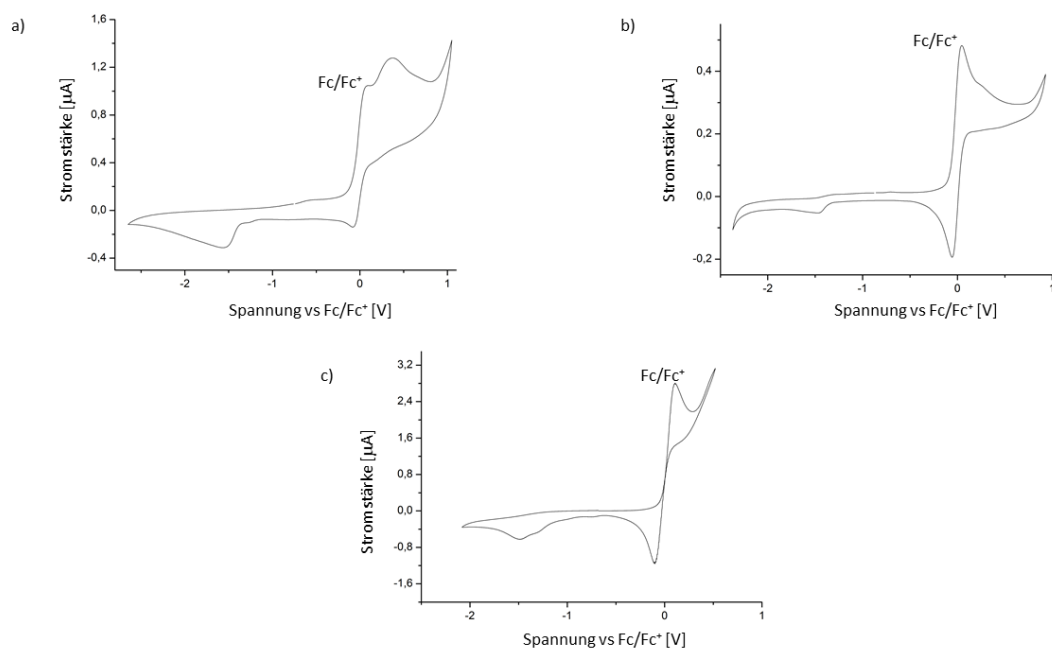


Abbildung 18 CV-Spektren von a) **1**, b) **2** und c) **3**.

Inspiziert durch die Oxalat-Verbrückung in **3** wurde ein Versuch unternommen, das N-Analogon Bisbenzimidazol (BbimH₂) als potentielle Brücke einzuführen. Bbim wurde in der Literatur bereits vielfach zur Verbrückung von Metallzentren verwendet,^[66–69] wobei Mn nur selten verwendet wurde.^[70] Der Analogie folgend wurde das Kaliumbisbenzimidazolat eingesetzt, wobei es zu einer erfolgreichen Umsetzung kam. Der erhaltene Komplex war ebenfalls ein Dimer [**A**^{1'}Mn(OHMe)]₂Bbim · 2 MeOH **4** mit dem zyklisierten Liganden **A**^{1'}. **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ in Form dunkelroter Blöcke (siehe Abbildung 19, Label und kristallographische Daten im Anhang).

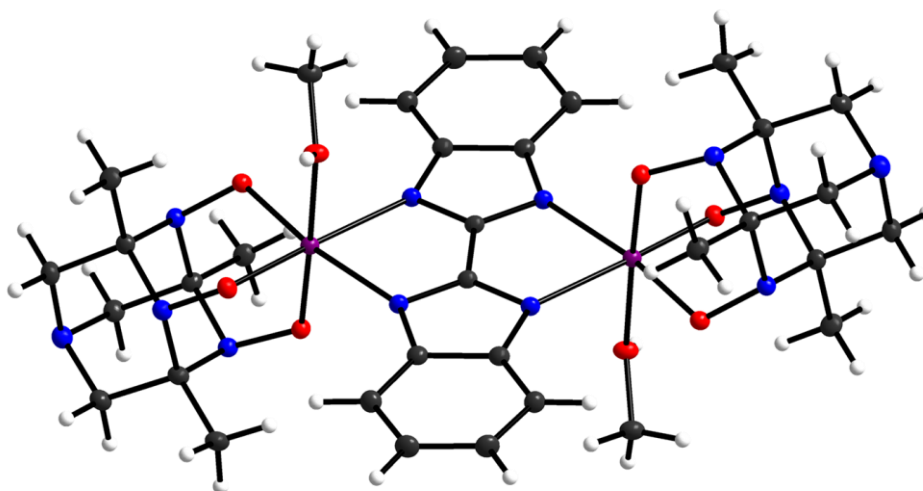


Abbildung 19 Molekülstruktur von **4** im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

Die Mn Atome sind mit einem zyklisierten Liganden, einem Methanolo-Liganden und einem Bbim oktaedrisch umgeben und weisen keine Unterschiede zu den bisherigen Dimeren auf. Die Ausrichtung der Methanolo-Liganden ist durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Kristalllösungsmittelmolekülen bestimmt. Hierdurch kommt es zu einer Ausbildung von Strängen parallel zu (110) (siehe Abbildung 20). Bei den Bindungsabständen ist eine leichte Verlängerung im Vergleich zu den bisherigen Dimeren zu erkennen. Für die Mn-A^{1'}-O-Bindungen ergibt sich 1.9007(15)-1.9322(14) Å, wobei die Oxidationsstufe dennoch +4 ist, welches durch Abzählen der Ladungen ermittelt werden kann. Der Bisswinkel des Bbim ist durch die Doppelkoordination auf beiden Seiten mit einem Winkel von 80.33(6)° am Mn identisch. Der Abstand der Stickstoffatome, die an ein Mn koordiniert sind, beträgt 2.7906(22) Å.

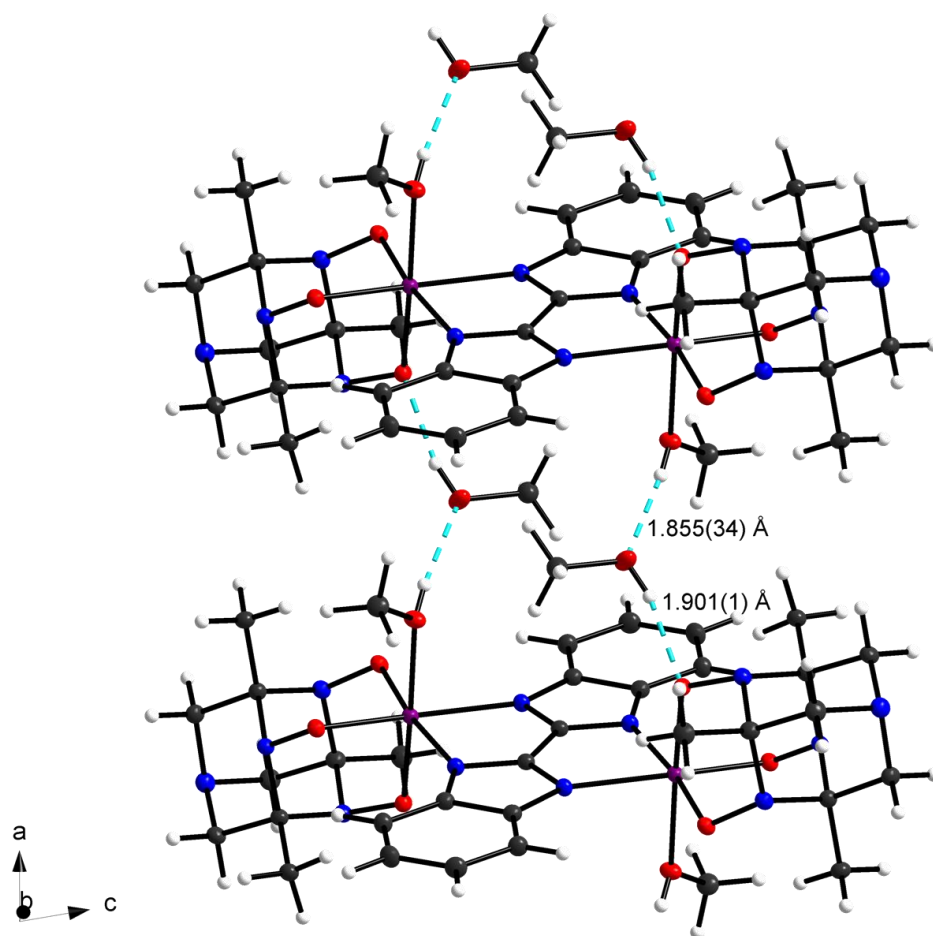


Abbildung 20 Stränge von 4 parallel zu (110). Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

Bei dem Versuch, Verbindung **4** zu reproduzieren und die Reaktionsbedingungen zu optimieren, kam es zu Schwierigkeiten, da auf diese Weise neue Verbindungen synthetisiert wurden, die strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen. Alle haben die Einheit $[A^{1'}MnBbim]$ gemeinsam. Im Einzelnen konnten die Verbindungen $A^{1'}Mn(OH_2)BbimH \cdot 2 MeOH$ **5**, $A^{1'}Mn(OHMe)BbimH \cdot 0.5 BbimH_2 \cdot MeOH$ **6** und $[A^{1'}Mn(OHMe)Bbim]_3MnOH \cdot 0.75 MeOH$ **7** erhalten werden. **5** und **6** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22, Label und kristallographische Daten im Anhang), **7** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (siehe Abbildung 23, Label und kristallographische Daten im Anhang). Verbindungen **4-7** besitzen ähnliche Kristallmorphologien und Farben und tauchen als Gemisch auf. Dies wurde bei der Bestimmung der Zellkonstanten von mehreren Kristallen aus einem Ansatz festgestellt. Hierbei ist es schwer, eine genaue Quantifizierung der Verhältnisse durchzuführen, da diese von Ansatz zu Ansatz stark variierten, was die Vermutung nahe legt, dass in Lösung ein Gleichgewicht vorliegt und die Verbindungen nach und nach auskristallisieren. Qualitativ lässt sich sagen, dass Verbindung **6** am häufigsten vorlag, Verbindung **7** hingegen am seltensten. Im Folgenden soll kurz auf die strukturellen Merkmale der einzelnen Verbindungen eingegangen werden. Verbindung **5** ist ein mononuklearer Komplex, der bisher als einziger statt einem Methanolo-Liganden einen Aqua-Liganden zur Absättigung der Koordinationssphäre besitzt. Außerdem sind zwei Formeleinheiten-

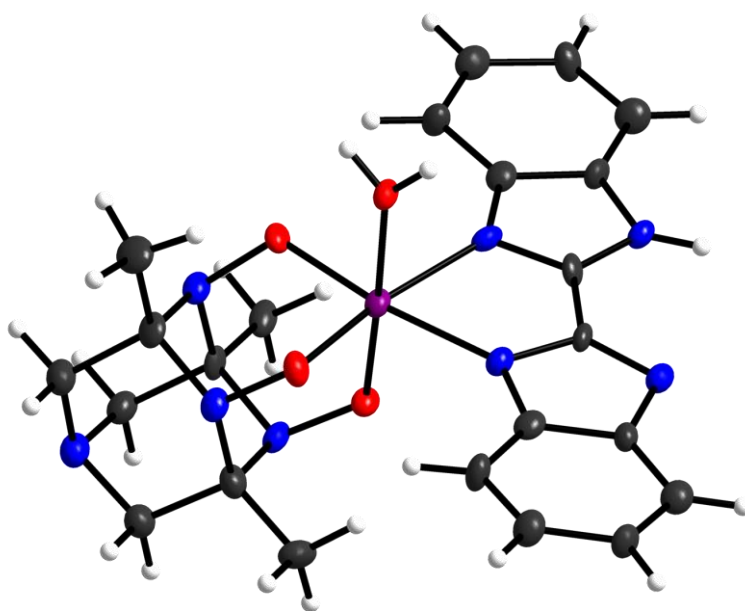


Abbildung 21 Molekülstruktur von **5** im Kristall. Gezeigt ist nur eine der zwei Formeleinheiten aus der asymmetrischen Einheit. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

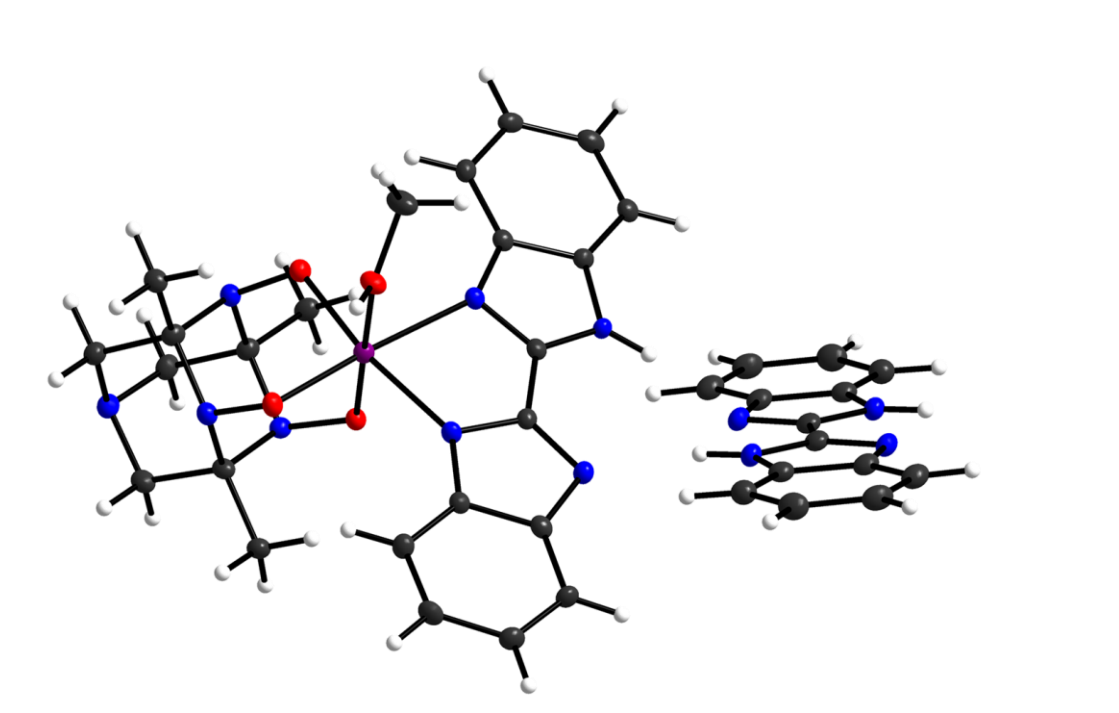


Abbildung 22 Molekülstruktur von 6 im Kristall. BbmH₂ liegt auf einem Inversionszentrum, aber wird hier ganz gezeigt. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

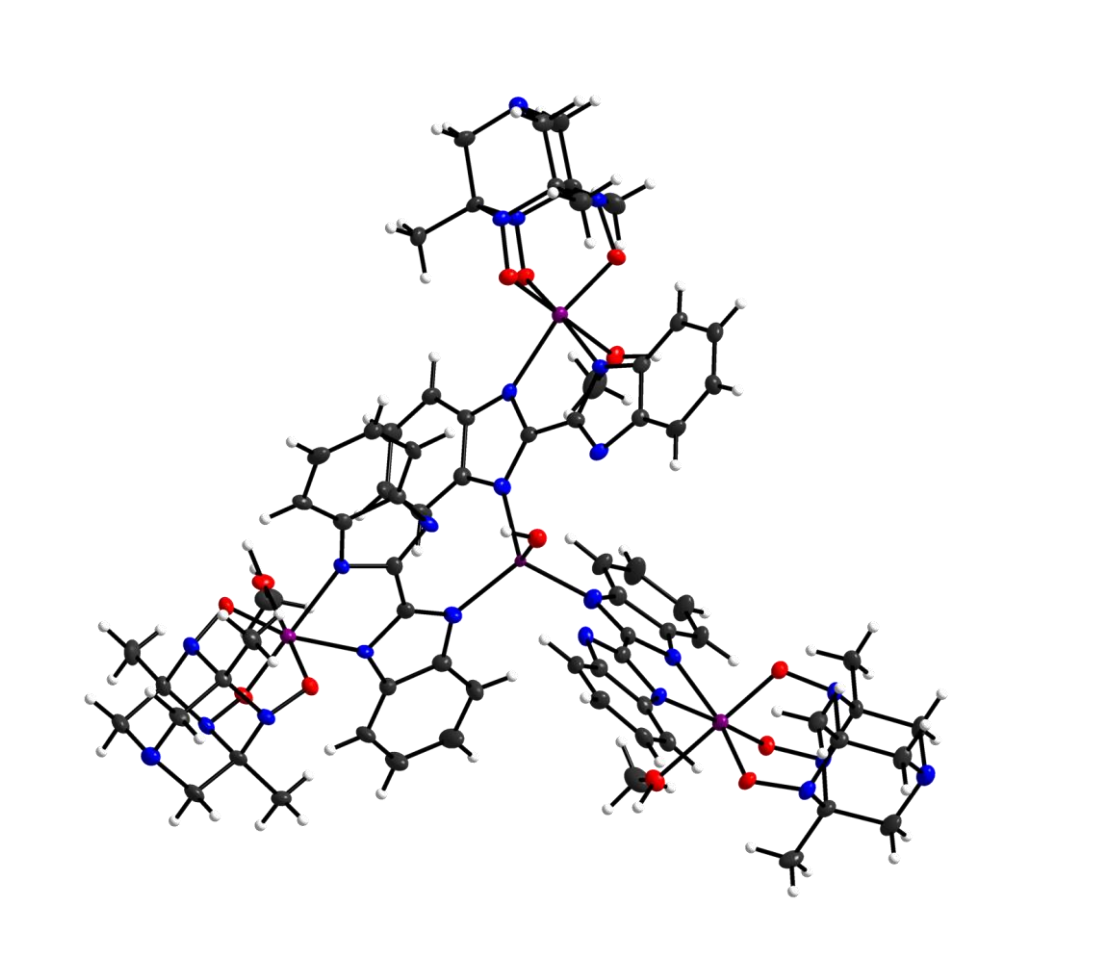


Abbildung 23 Molekülstruktur von 7 im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

ten in der asymmetrischen Einheit zu finden, welche über Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Stacking der BbimH-Liganden ein Dimer bilden (siehe Abbildung 24). Durch die Kristalllösungsmittelmoleküle werden Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Dimeren und damit Schichten parallel zu [110] ausgebildet. Die einseitige Koordination des BbimH sorgt für einen kleineren Bisswinkel von $77.44(20)^\circ$ und $77.23(25)^\circ$. Die N-N-Abstände sind wesentlich kürzer auf der koordinierenden Seite des BbimH mit $2.6548(68)$ und $2.6481(68)$ Å im Vergleich zu $3.0814(68)$ und $3.1029(68)$ Å auf der nicht koordinierenden Seite.

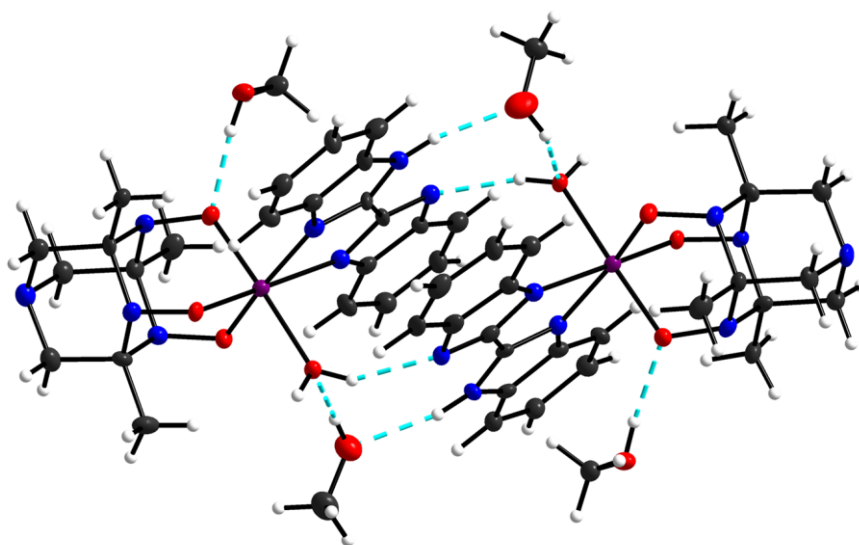


Abbildung 24 Supramolekulare Dimer-Einheiten von **5** im Kristall. Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

In **6** ist zusätzlich zu dem mononuklearen Komplex ein neutrales BbimH₂ kokristallisiert, welches über Wasserstoffbrückenbindungen zwei solche mononuklearen Einheiten verbindet. Über die Kristalllösungsmittelmoleküle werden Stränge parallel zur b-Achse ausgebildet. Hier kann direkt die Verzerrung des koordinierten BbimH mit dem neutralen BbimH₂ verglichen werden, der Bisswinkel am Mn liegt bei $78.54(2)^\circ$, der Abstand der N-Atome auf der koordinierten Seite mit $2.7096(35)$ Å und $3.0654(34)$ Å ist vergleichbar zu denen in **5**. Der Abstand im neutralen BbimH₂ liegt bei $2.9211(34)$ Å und zeigt, dass durch die Koordination an Mn eine deutliche Verzerrung erfolgt. Dies liefert einen Hinweis darauf, warum das Dimer **4** einen geringeren Anteil im Produktgemisch haben dürfte. Im Gegensatz zu **4** und **5** sind die beiden Benzimidazol-Einheiten des koordinierten BbimH mit 6.53° leicht gegeneinander verdreht. Dies dürfte durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zu dem

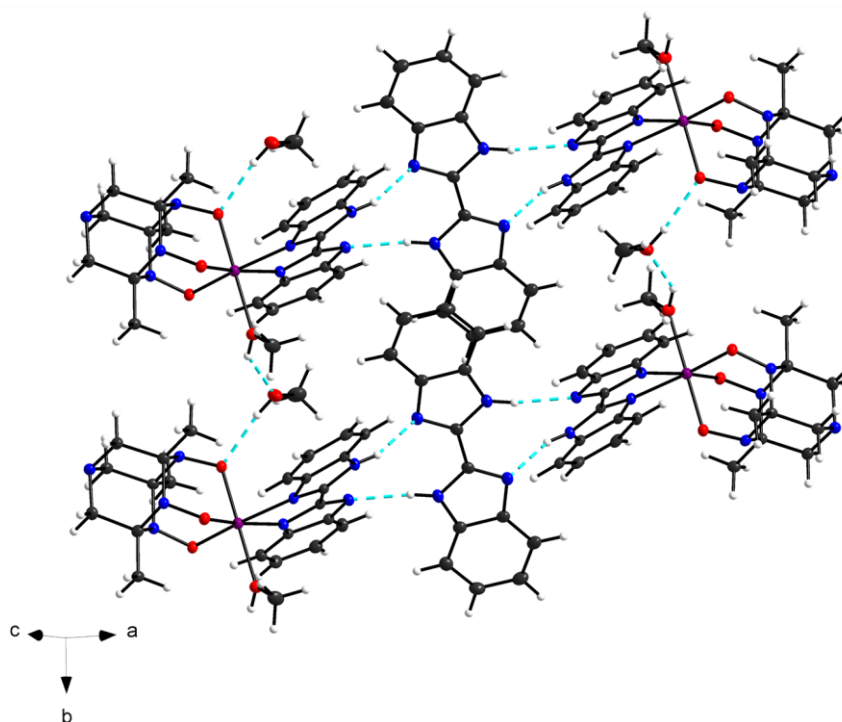


Abbildung 25 Stränge von 6 parallel zur b-Achse. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

neutralen BbimH₂ zu erklären sein, da dessen Ebene um etwa 47° dazu verdreht ist.

Verbindung **7** weist ein komplett neues Strukturmotiv auf. Es handelt sich um einen tetranuklearen Komplex, bei dem drei der [A¹Mn(OHMe)Bbim]-Einheiten an ein zentrales Mn koordiniert sind. Das zentrale Mn-Atom ist im Gegensatz zu den übrigen Mn-Atomen tetraedrisch koordiniert und trägt nur einen weiteren OH-Liganden. Die zentrale Mn-O-Bindung liegt auf der dreizähligen Achse und sorgt so für perfekte C₃-Symmetrie des Moleküls. Der Bisswinkel des Bbim 78.94(30)° und die Abstände der N-Atome von 2.7321(11) Å auf der doppelt koordinierenden Seite und 3.1602(10) Å auf der einfach koordinierenden Seite liegen zwischen den Werten der bisherigen Verbindungen, aber noch deutlich näher an den mononuklearen Verbindungen **5** und **6**. Die Methanolo-Liganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den apikalen N-Atomen benachbarter Moleküle aus, so dass sich Schichten mit hexagonalen Lücken parallel zu [110] ausbilden (siehe Abbildung 26). Diese Lücken sind mit dem Kristalllösungsmittel gefüllt. Die Schichten sind so versetzt, dass ein Molekül über und unter der Lücke zum Liegen kommt und eine Ausbildung von Kanälen nicht erfolgt. Bisher kann für alle Mn-Atome in den Verbindungen **4-6** die Oxidationsstufe +4 angenommen werden. Für Verbindung **7** kann dies für die äußeren drei Mn-Atome ebenfalls

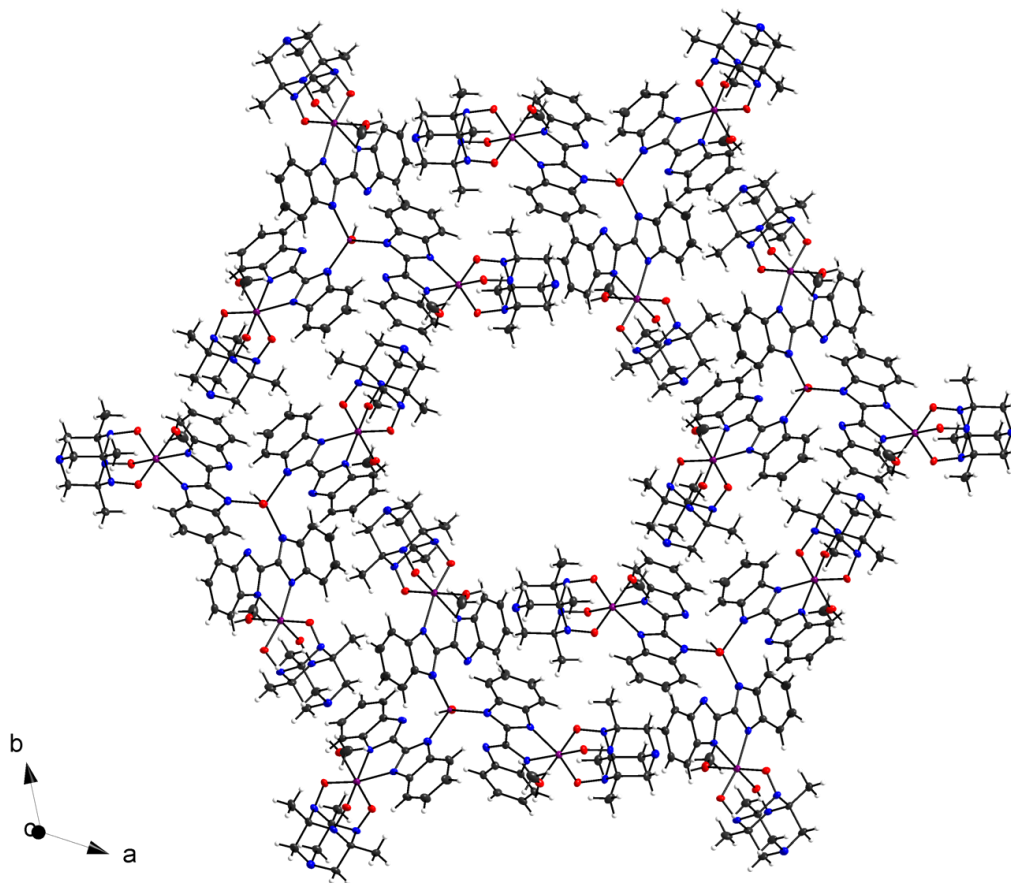


Abbildung 26 Hexagonale Lücken in der Packung von 7 parallel zu [110]. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

angenommen werden. Problematisch wird eine sichere Aussage im Falle des zentralen Mn-Atoms. Die Qualität der Kristallstrukturanalyse war nicht ausreichend, um die Position der Wasserstoffatome bestimmen zu können und somit kann der Grad der Protonierung des O-Atoms am Mn nicht direkt bestimmt werden. Geht man davon aus, dass es unprotoniert ist, würde sich die Oxidationsstufe +5 durch die drei deprotonierten Bbim-Liganden und den zweifach negativen Sauerstoff ergeben. Diese Oxidationsstufe ist aber bisher nicht in diesem Reaktionsraum beobachtet worden. Eine einfache Protonierung würde eine Oxidationsstufe von +4 ermöglichen, was mit den übrigen Mn-Atomen in Einklang steht, aber ein höherer Protonierungsgrad am O kann nicht komplett ausgeschlossen werden. Da die Mn-O-Einheit auf der dreizähligen Achse liegt, wäre das Wasserstoff auf drei Positionen fehlgeordnet. Jede

dieser Positionen liegt im Bereich einer Wasserstoffbrückenbindung zum freien N der Bbim-Liganden. Somit wurde die Oxidationsstufe +4 postuliert.

Weitere Charakterisierungen in dem BbimH₂-System hatten sich als schwierig erwiesen, da eine einwandfreie Reinheit der Proben aufgrund des Gleichgewichts nicht gewährleistet werden konnte. Im Experimententeil wird die Reaktionsvorschrift für die einzelnen Verbindungen angegeben, bei der die Verbindungen jeweils gefunden wurden, wobei auch die anderen Verbindungen bei Wiederholung in diesen Ansätzen gefunden werden konnten.

Bei Betrachtung der bisher bekannten Verbindungen mit **A**¹H₃ fällt auf, dass noch keine Fe-Komplexe bekannt sind. Eine Reaktionsreihe, analog zu der bereits für Mn durchgeführten, mit verschiedenen Fe-Salzen wurde unternommen. Die Reaktion von Eisen(II)perchlorat mit **A**¹H₃ in Anwesenheit von Natriumazid in Acetonitril lieferte ein isolierbares Produkt. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether konnten Kristalle der Verbindung [Fe₇O₂(**A**¹H)₄(N₃)₈]ClO₄ · x MeCN **8** erhalten werden. **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (siehe Abbildung 27, Label und kristallographische Daten im Anhang).

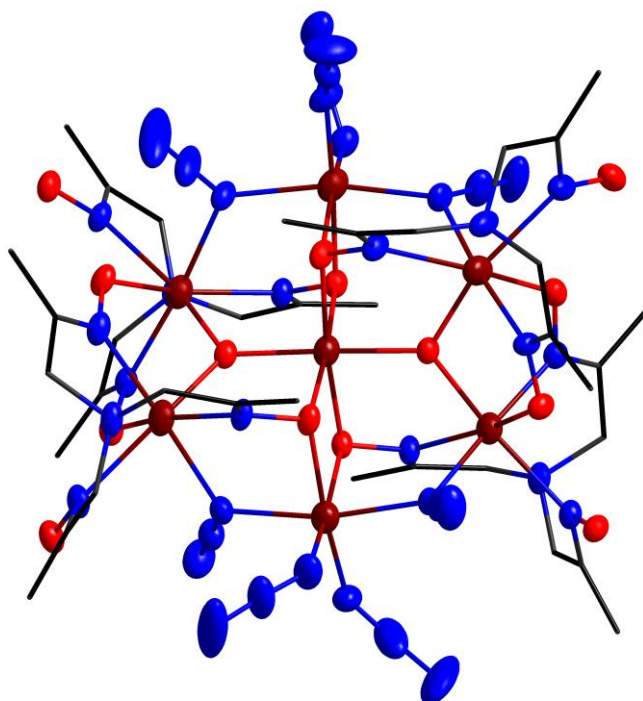


Abbildung 27 Kationenstruktur von **8** im Kristall. C schwarz, N blau, O rot, Fe dunkelrot. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Qualität der Kristallstruktur von **8** ist sehr schlecht, was auf den hohen Lösungsmittelanteil im Kristall zurückzuführen ist. Diese Lösungsmittelmoleküle sind sehr stark fehlgeordnet und sorgen dadurch dafür, dass im hohen 2θ -Bereich kaum Reflexe zu sehen waren. Hier soll nur eine qualitative Beschreibung der Struktur erfolgen. Es handelt sich um einen heptanuklearen Komplex, in dem vier zweifach deprotonierte **A**¹H-Einheiten, zwei Oxo-Liganden und acht Azide enthalten sind. Die Verbindung ist um ein Fe₆-Zentrum aufgebaut, welches oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben ist. Davon gehen zwei Oxo-Liganden aus, die zu jeweils zwei weiteren Fe-Atomen (Fe1, Fe2, Fe3 und Fe4) verbrücken. Die restlichen O-Atome sind vier Oxim-O, die über eine doppelte Verbrückung zu jeweils einem weiteren Fe-Atom (Fe5 und Fe7) führen. Die über die Oxo-Liganden verbrückten Fe-Atome (Fe1, Fe2, Fe3 und Fe4) sind jeweils chelatisierend von einem **A**¹H komplexiert. Diese vier Fe-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, da über einer der Oktaederflächen im Abstand von etwa 2.48- 2.50 Å das zentrale N des Liganden ist. An diese Fe-Atome sind die drei Oxim-N, der Oxo-Ligand, ein Oxim-O und ein Azid-N gebunden. Die letzten zwei Fe-Atome (Fe5 und Fe7) sind oktaedrisch von zwei end-on-Azid-N, zwei verbrückenden Azid-N und zwei Oxim-O umgeben. In dieser Verbindung taucht ein für die Fe-Oxim-Chemie seltenes Motiv auf, bei dem Fe₃O-Einheiten über antiparallel ausgerichtete Oxim-Gruppen verbrückt sind (siehe Abbildung 28).^[71,72] Zusätzlich gibt es jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung von dem protonierten Oxim-O zum

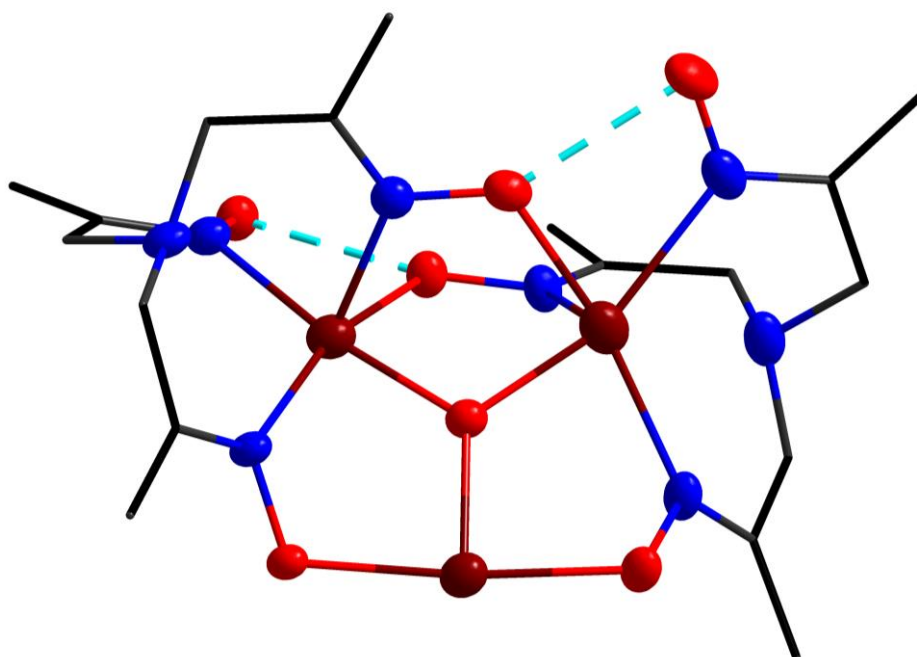


Abbildung 28 Oxim-verbrückte Fe₃O-Einheit in **8**. C schwarz, N blau, O rot, Fe dunkelrot.

verbrückenden Oxim-O. Die nicht an dieser Verbrückung beteiligten Oxim-Gruppen sind an der Verbrückung von drei Fe-Atomen im Modus 3.21 nach der Harris-Notation beteiligt. Die Verbrückung wird durch Azid-Gruppen ergänzt (siehe Abbildung 29). An den Schwingungsellipsoiden der Azid-N lässt sich erkennen, dass die Azid-Gruppen stark schwingen können. Durch das umgebende fehlgeordnete Lösungsmittel ist für eine solche Fehlordnung genug Platz vorhanden.

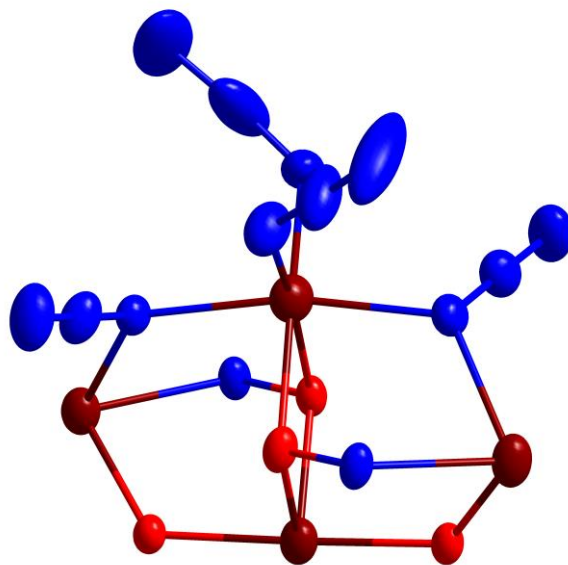


Abbildung 29 Koordinationssphäre an Fe5 bzw. Fe7 in 8. C schwarz, N blau, O rot, Fe dunkelrot.

Die Oxidationsstufe kann durch Abzählen der Ladungen für die Fe-Atome auf +3 bestimmt werden. Dies führt dazu, dass sich insgesamt ein einfach kationischer Komplex bildet. Als Gegenion kann Perchlorat gefunden werden, welches aber aufgrund des fehlgeordneten Lösungsmittels selbst über mehrere Positionen fehlgeordnet ist. Durch Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ RFA) kann ein Verhältnis von 7 zu 1 festgestellt werden, was das Ergebnis des Abzählens der Ladung weiter bestätigt. Da Fe(II) bei der Synthese zum Einsatz kam, muss eine Oxidation erfolgt sein. Verwendet man bei der Synthese Fe(III), so kann man ebenfalls zum Produkt gelangen, wobei aber die Ausbeute sinkt. Magnetische Messungen und deren ausführliche Auswertung stehen noch aus.

Die Komplexchemie von $\mathbf{A}^1\text{H}_3$ mit Fe verspricht strukturell interessant zu werden, da neben diesem heptanuklearen Komplex bereits andere mehrkernige Komplexe im Rahmen der Masterarbeit von Y. Chen erhalten werden konnten.^[73]

3.1.2 Reaktivität der erhaltenen Komplexe

Für die Synthese von potentiellen SMMs gibt es ein wesentliches Problem der bisher gezeigten Mn-Verbindungen. In allen ist Mn in der Oxidationsstufe +4 enthalten, welches durch seine d^3 -Konfiguration magnetisch isotrop und nicht in der Lage ist, eine Potentialbarriere zu stabilisieren. Bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von **1**, **2** und **3** wurde bereits festgestellt, dass ein Reduktionspeak vorhanden ist, was eine Reduktion dieser Verbindungen zu einer günstigeren Oxidationsstufe als nächsten Schritt plausibel erscheinen lässt.

Erste Versuche mit den milden Reduktionsmitteln Cobaltocen und Nickelocen die Verbindungen **1**, **2** und **3** zu reduzieren, erbrachten nur unidentifizierbare Produktgemische. Variationen mit diesen milden Reduktionsmitteln brachten keinen Erfolg, daher musste auf andere Reduktionsmittel übergegangen werden. Ein beliebtes Reduktionsmittel in der Organometallchemie ist Kaliumgraphit. In ersten Versuchen konnte festgestellt werden, dass sich bei den Ansätzen Kristalle bildeten, diese aber sehr empfindlich waren und eine Isolation nicht möglich war. Dies könnte daran liegen, dass K zu klein ist, um das entstehende Anion zu stabilisieren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde Gebrauch von Sequestierungsmitteln wie Kronenethern oder Kryptanden gemacht. In der Reaktion von **1** mit Kaliumgraphit in THF unter Anwesenheit von 18c6 konnte ein Produkt kristallisiert werden. Es handelte sich um die Verbindung $[(18c6)K]_2[A^1MnA^1HMn(N_3)_3] \cdot 0.96 THF$ **9**. **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* (siehe Abbildung 30, Label und kristallographische Daten im Anhang). **1** wird

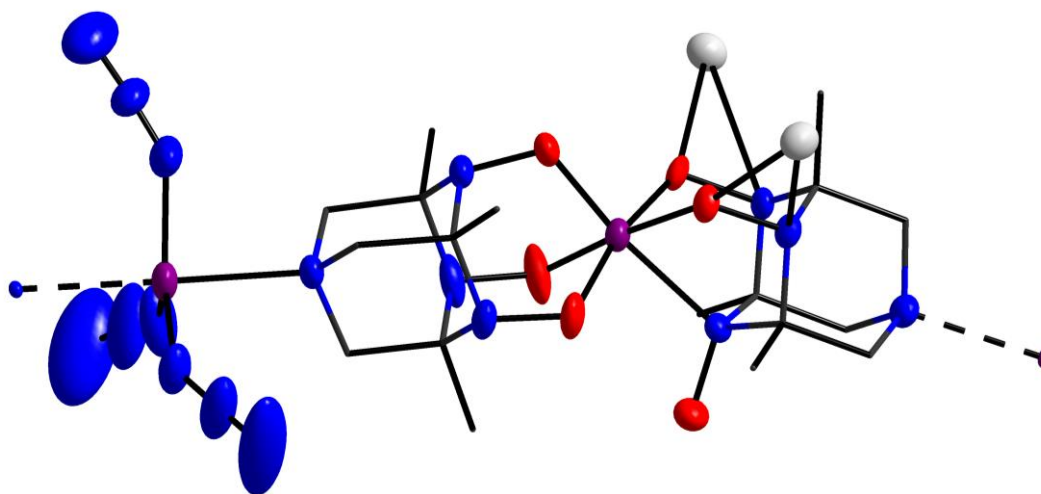


Abbildung 30 Strukturausschnitt aus dem Polymer von **9** im Kristall. C schwarz, N blau, O rot, Mn lila, K grau. Wasserstoffatome und an das K koordinierte 18c6 wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

komplett umgelagert und aus dem Dimer entsteht ein Polymer, in dem zwei $\mathbf{A}^{1'}$ -Liganden mit den Oxim-Gruppen an Mn1 koordinieren. Die Fortführung der Kette erfolgt über die apikalen N-Atome an eine $\text{Mn}(\text{N}_3)_3$ -Einheit. Einer der Liganden ist an Mn1 nur O-Gebunden, während der zweite Ligand mit zwei O und einem N koordiniert ist. An die zwei mit O gebundenen Oxim-Einheiten dieses Liganden sind noch die $[(18\text{c}6)\text{K}]$ -Einheiten koordiniert. Durch die N,O,O-Koordination ist die oktaedrische Koordination des Mn verzerrt, die Bindungsabstände des O,O,O-koordinierten Liganden sind mit $1.8469(35) \text{ \AA} - 1.9007(49) \text{ \AA}$ leicht verkürzt, wobei die kürzeste Bindung in trans-Stellung zu der N-Koordinationsstelle liegt. Die Mn-O-Bindungsabstände des anderen Liganden betragen $1.9338(34) \text{ \AA}$ und $1.9297(35) \text{ \AA}$ und der Mn-N-Bindungsabstand ist $2.2229(39) \text{ \AA}$. Diese verlängerten Bindungen des Liganden kann zum einen durch die N,O,O-Koordination kommen, aber auch durch die side-on Koordination der K an die N-O-Gruppe. Mn2 ist in einer trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre, wobei die drei Azid-Liganden die equatorialen Positionen besetzen. Eine solche Koordinationssphäre mit drei Azid-Gruppen ist bisher noch nicht literaturbekannt. Die trigonal bipyramidale Koordination wird für Mn selten beobachtet,^[74] in der Regel durch chelatisierende Liganden erzwungen.^[75]

Die Transformation kann nicht stöchiometrisch stattgefunden haben, da pro Polymereinheit neben zwei Mn-Atomen drei Azid-Gruppen enthalten sind. Eine Umsetzung von drei Dimeren liefert zwei Polymereinheiten, dabei bleiben noch zwei $[\mathbf{A}^{1'}\text{Mn}]$ -Einheiten und die Methanolol-Liganden übrig.

Es stellt sich die Frage, ob eine erfolgreiche Reduktion Grund für die Transformation ist. Durch Abzählen der Ladungen kommt man zu dem Ergebnis, dass für beide Mn-Atome zusammen eine Ladung von +7 oder +6 in Frage kommt, abhängig von dem Protonierungsgrad der N-gebundenen N-O-Gruppe, was aber aufgrund der mäßigen Qualität der Kristallstruktur nicht direkt beantwortet werden kann. Festzuhalten bleibt, dass eine Reduktion stattgefunden hat. Um die Oxidationsstufen genauer bestimmen zu können, wurden in Kooperation mit der AG Gottfried NEXAFS-Messungen am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt (siehe Abbildung 31). Die Spektren wurden auf den Kohlenstoffpeak normiert und zum direkten Vergleich wurde eine Messung an I durchgeführt. Dort wurde die Oxidationsstufe +4 bestätigt. Im Graphen ist deutlich zu erkennen, dass ein Peak bei 642 eV in beiden Spektren auftaucht, in **9** jedoch ein weiterer Peak bei 640 eV beobachtet werden kann.

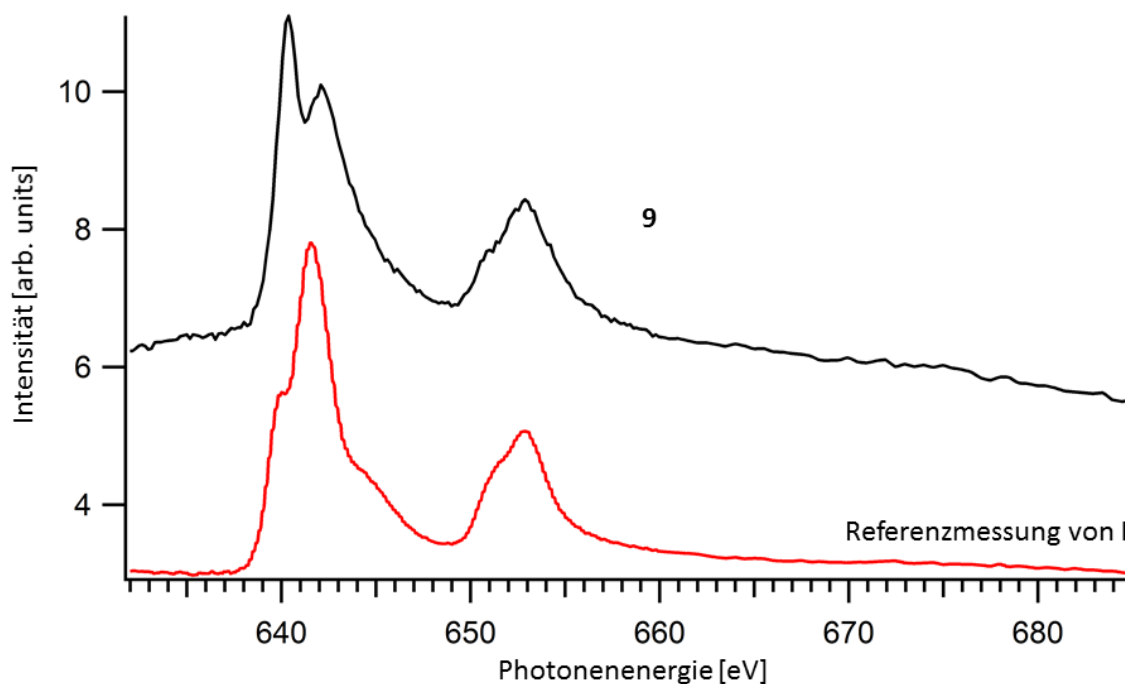
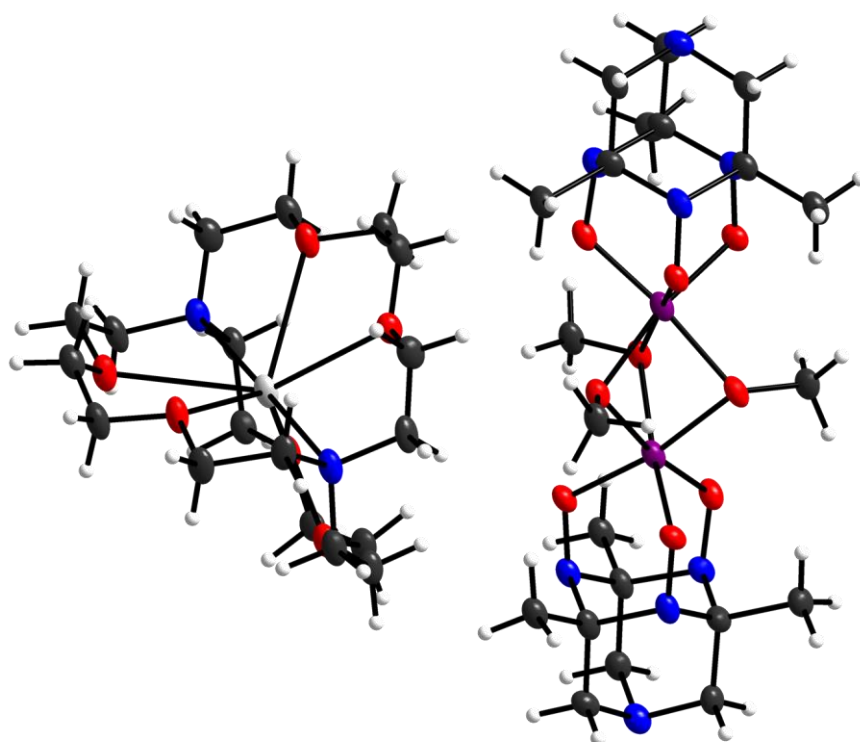


Abbildung 31 NEXAFS-Messung an 9 (schwarz) und Referenzmessung an I (rot).

Durch Vergleich mit Literaturwerten kann dieser Peak der Oxidationsstufe +2 zugeordnet werden.^[76] Aus NEXAFS-Daten ist es weiterhin möglich, über Integration der Daten quantitative Aussagen über das Verhältnis der Oxidationsstufen zu treffen. Dieses Verhältnis ist 1:1 laut der Messung. Daraus kann geschlossen werden, dass insgesamt eine positive Ladung von +6 durch die Mn-Ionen erzeugt wird und der Komplex an der N-koordinierten N-O-Gruppe einfach protoniert ist. Aufgrund der leichten Verkürzung liegt es nahe, dass Mn1 in der Oxidationsstufe +4 vorliegt und das fünffach koordinierte Mn2 die Oxidationsstufe +2 aufweist. Damit kann bestätigt werden, dass eine Reduktion erfolgreich stattgefunden hat.

Für den Ablauf der Transformation wurden Bemühungen angestellt, einen Mechanismus zu finden. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit der AG Tonner theoretische Berechnungen angestellt. Diese Rechnungen konnten aber keinen Aufschluß über den Mechanismus liefern, da für alle postulierten Übergangsstufen das Fragment mit Mn in der Oxidationsstufe +2 weit mehr als 100 kJ/mol stabiler als die anderen Oxidationsstufen waren. Der Grund hierfür dürfte in der openshell-Natur des Mn liegen. Daher wurde kein weiterer Versuch unternommen, den Mechanismus aufzuklären.

Die Reduktion mit Kaliumgraphit und Sequestrierungsreagenzien wies auch im Falle der anderen Dimere Erfolge auf. Die Reaktion von Kaliumgraphit mit **2** und 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (222-crypt) lieferte Kristalle. Es wurden die Verbindungen $[(222\text{-crypt})\text{K}][\text{A}^{1'}\text{Mn}(\mu\text{-OMe})_3\text{MnA}^{1'}]$ **10a** und $[(222\text{-crypt})\text{K}][\text{A}^{1'}\text{Mn}(\mu\text{-OMe})_3\text{MnA}^{1'}] \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ **10b** erhalten, abhängig von der verwendeten Kristallisationsmethode. **10a** wird durch Einengen der Reaktionslösung und lagern bei 4°C erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 32, Label und kristallographische Daten im Anhang). **10b** wird durch Übersichten der Reaktionslösung mit Diethylether erhalten und kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 33, Label und kristallographische Daten im Anhang). Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass in **10b** zum Einen ein Kristalllösungsmittel und zum Anderen zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Bei den Mn-Komplexen handelt es sich um Anionen. Ein $[(222\text{-crypt})\text{K}]$ -Kation dient zum Ausgleich der Ladung. Bei dem Versuch, **2** zu reduzieren, erfolgte stattdessen eine Deprotonierung eines der Methanol-Liganden, welcher sich in der deprotonierten Form in die Verbrückung einbaut und somit eine dreifache Brücke erzeugt. Die oktaedrischen Koordinationssphären der beiden Mn-Atome



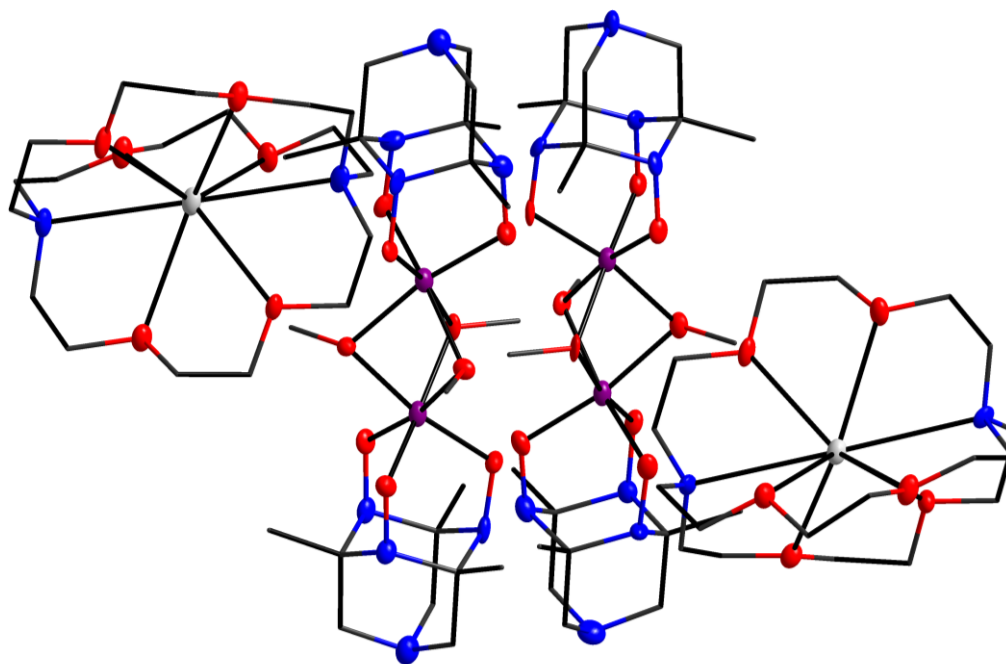


Abbildung 33 Molekülstruktur von 10b im Kristall. C schwarz, N blau, O rot, Mn lila, K grau.
Wasserstoffatome und Kristalllösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

sind flächenverknüpft. Dementsprechend sinkt der Abstand der Mn-Atome im Vergleich zu **2** (3.0999(7) Å) auf 2.7784(28) Å für **10a** und 2.7869(23) Å bzw. 2.7873(25) Å für **10b**. Die Bindungslängen der Mn-Ligand Bindungen sind mit 1.8686(69) Å – 1.8873(86) Å für **10a** und 1.8686(58) Å – 1.9018(58) Å für **10b** im Durchschnitt etwas kürzer als die anderen Dimere. Die Oxidationsstufe der Mn-Ionen hat sich nicht verändert, sie ist bei +4 geblieben, da das Reduktionsmittel den Methanolo-Liganden zum Methoxid reduziert hat. Durch diese Veränderungen wurde aber eine Änderung in der Molekülsymmetrie der Dimer-Einheit verursacht. Bei Betrachtung entlang der Mn-Mn-Achse fällt auf, dass eine C_3 -Achse im Molekül vorliegt (siehe Abbildung 34). Somit ist durch diese Reaktionsführung ein Teil der Vorgaben umgesetzt worden. Weitere Bemühungen an diesen Verbindungen sollten darauf abzielen, die Reduktion zu wiederholen und dann für SMM-Eigenschaften interessante Oxidationsstufen in interessanter Komplexgeometrie zu erhalten.

Ungeachtet der Methanolo-Liganden, die für die Reduktion hinderlich sind, wurde der Versuch unternommen, Natriumnaphthalid als alternatives Reduktionsmittel einzusetzen. Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit A. Lichtenberg im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.^[77] Natriumnaphthalid ist etwas milder, als Kaliumgraphit und könnte zu

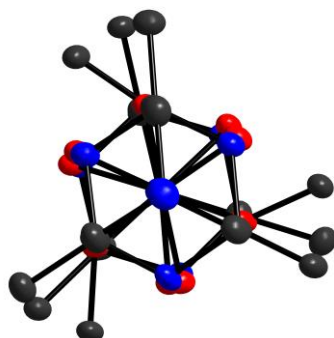


Abbildung 34 Blick entlang der Mn-Mn-Achse des Anions in **10a**. C schwarz, N blau, O rot, Mn lila.

anderen Verbindungen führen. Tatsächlich ergab sich nur in der Umsetzung mit **2** und 222-crypt ein isolierbares Produkt. Dabei handelt es sich um die Verbindung $[(222\text{-crypt})\text{Na}][\text{A}^{\text{I}}\text{Mn}(\mu\text{-OMe})_3\text{MnA}^{\text{I}}] \cdot 0.33 \text{ THF}$ **11**. Ihr Aufbau gleicht Verbindungen **10** aufgebaut, wobei Na anstelle von K und vier Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit vorliegen. **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (siehe Abbildung 35, Label und kristallographische Daten im Anhang). Die Bindungslängen sind vergleichbar zu denen in **10a** und **10b**. Im Gegensatz zu **10** gibt es aber zwei verschiedene Arten der Verbrückung in **11**.

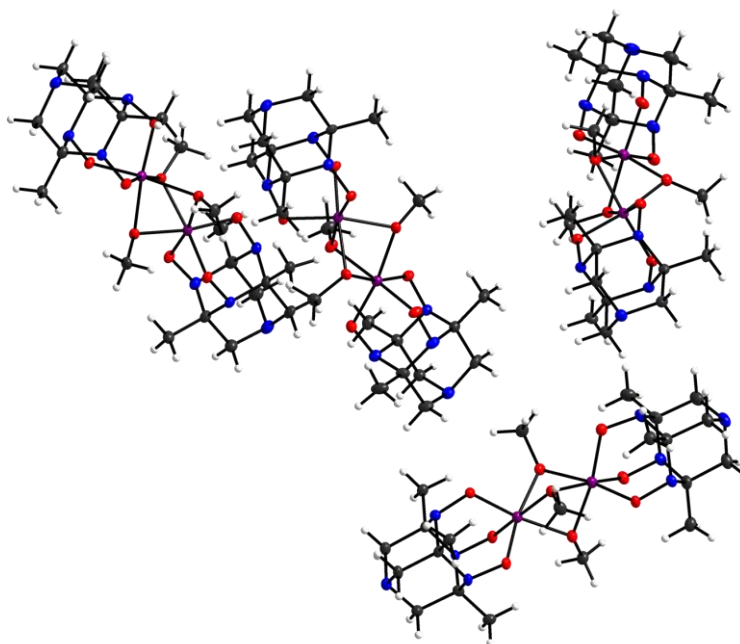


Abbildung 35 Struktur der Anionen in **11** im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

Zum einen die Verbrückung über drei Methoxid-Gruppen, bei der die Methoxy-Gruppen analog zu **10** jeweils in dieselbe Richtung zeigen. Zum anderen existiert eine unsymmetrische Verbrückung, bei der eine Methoxy-Gruppe in die entgegengesetzte Richtung zeigt (siehe Abbildung 36). Jeweils zwei der vier Moleküle haben eine der beiden Verbrückungen. Hieran lässt sich erkennen, wie schwer es ist, die Symmetrie im Zielmolekül zu steuern.

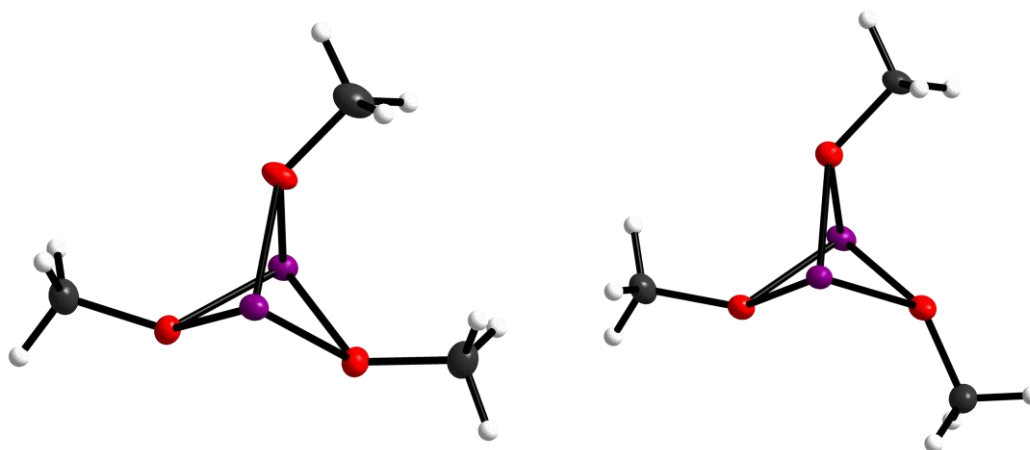


Abbildung 36 Verschiedene Verbrückungsmodi in den Molekülen von **11**. Links unsymmetrische Verbrückung; Rechts C_3 -symmetrische Verbrückung wie in **10**. C schwarz, H weiß, O rot, Mn lila.

Im Falle der Reaktionen von **3** konnte in einer Reaktion mit Kaliumgraphit und 222-crypt ein unvorhergesehenes Produkt erhalten werden. Dabei handelt es sich um die Verbindung $[(222\text{-crypt})K]_2\{[A^{1'}MnN_3]_2ox\}$ **12**. **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (siehe Abbildung 37, Label und kristallographische Daten im Anhang). Bei der erfolgreichen Reaktion

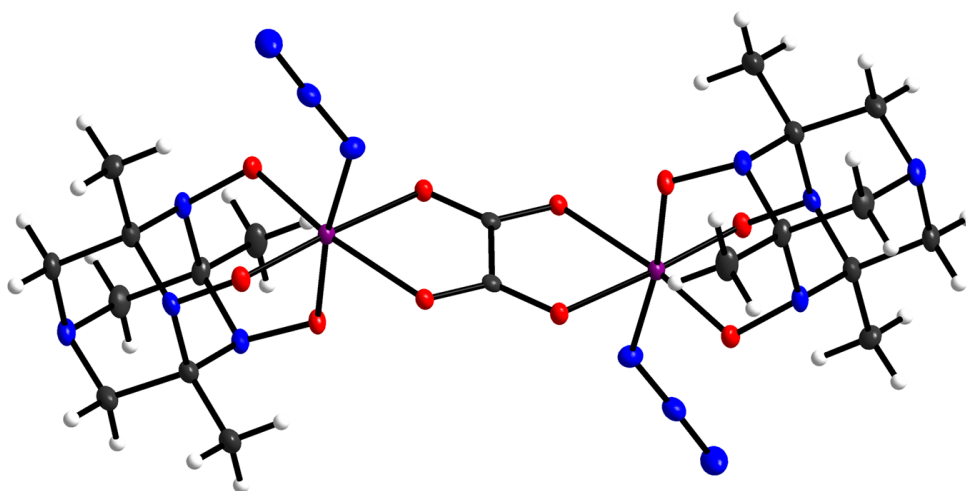


Abbildung 37 Anionenstruktur von **12** im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

igst es zu einer Verunreinigung durch Azid gekommen. Bei Untersuchung des Eduktes fiel auf, dass es sich um ein Gemisch aus **1** und **3** handelte. Bestätigt wurde dies durch eine IR-spektroskopische Untersuchung. Das Edukt-Spektrum hatte ein starkes Signal für die Azid-Schwingung, welches im Spektrum für **3** nicht vorhanden ist. Strukturell ist **12 3** ähnlich, der größte Unterschied liegt in den Azid-Liganden anstelle von Methanolo-Liganden. Der Abstand der Mn-Atome erhöht sich leicht auf 5.4830(9) Å. Die Mn-Ligand-O-Abstände erhöhen sich ebenfalls auf 1.8961(27) Å – 1.9106(22) Å im Vergleich zu 1.8855(17) Å – 1.9029(18) Å in **3**. Die Oxidationsstufe des Mn bleibt bei +4, die negative Ladung der Azid-Gruppen wird durch die [(222-crypt)K]-Kationen ausgeglichen. Welche Funktion das Kaliumgraphit bei dieser Reaktion gespielt hat, ist nicht direkt ersichtlich, aber die Abspaltung der Azid-Gruppen zeigt, dass **1** wesentlich labiler im Vergleich zu den anderen Dimeren ist, was die Bildung des Polymers **9** vereinfacht. Eine Reproduktion dieser Reaktion wurde mit verschiedenen Verhältnissen versucht, aber das richtige Verhältnis konnte nicht gefunden werden. Die Ausbeute der ursprünglichen Reaktion war gering, daher ist nicht auszuschließen, dass im Laufe des Vermischungsprozesses der Edukte noch weitere unbekannte Reaktanden beigesteuert wurden. Auch der Versuch, aus den einzelnen Bestandteilen zu einer Verbindung zu kommen, die statt Methanolo-Liganden ionische Liganden besitzt, war nicht möglich, die deutlich stabileren Verbindungen **1**, **2** oder **3** bildeten sich zuerst.

Während den Untersuchungen kam es bei der Reproduktion von **9** zu einer weiteren unvorhergesehenen Reaktion. Trotz Einhaltung der Vorschrift konnten nach dem Kristallisieren der Verbindung statt braunen Blöcken deutlich davon verschiedene braune Nadeln beobachtet werden. Bei der weiteren Untersuchung durch Zellkonstantenbestimmung stellte sich heraus, dass es nicht zur Bildung der gewünschten Verbindung **9**, sondern einer neuen Verbindung [(18c6)K(thf)][A^{1'}Mn(μ-N₃)₂(μ-CO₂H)MnA^{1'}] **13** kam. **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna2₁* (siehe Abbildung 38, Label und kristallographische Daten im Anhang). Bei der Reaktion kam es zum Einbau einer Formiat-Brücke anstelle der Methanolo-Liganden. Das Verbrückungsmotiv mit zwei Azid-Gruppen und einer Formiat-Gruppe ist selten,^[78,79] wobei in der Literatur keine Verbrückung mit Formiat, sondern Anionen anderer Carbonsäuren bekannt sind. Die Mn-Atome sind oktaedrisch koordiniert, die Bindungsabstände von Mn zum Liganden A^{1'} sind im selben Bereich wie bei den anderen Dimeren. An eine der N-O-Gruppen ist wie in **9** ein K-Ion koordiniert. Diese einseitige Koordination hat keinen Einfluss auf die Bindungslängen von Mn-O. Die Reaktion lässt darauf

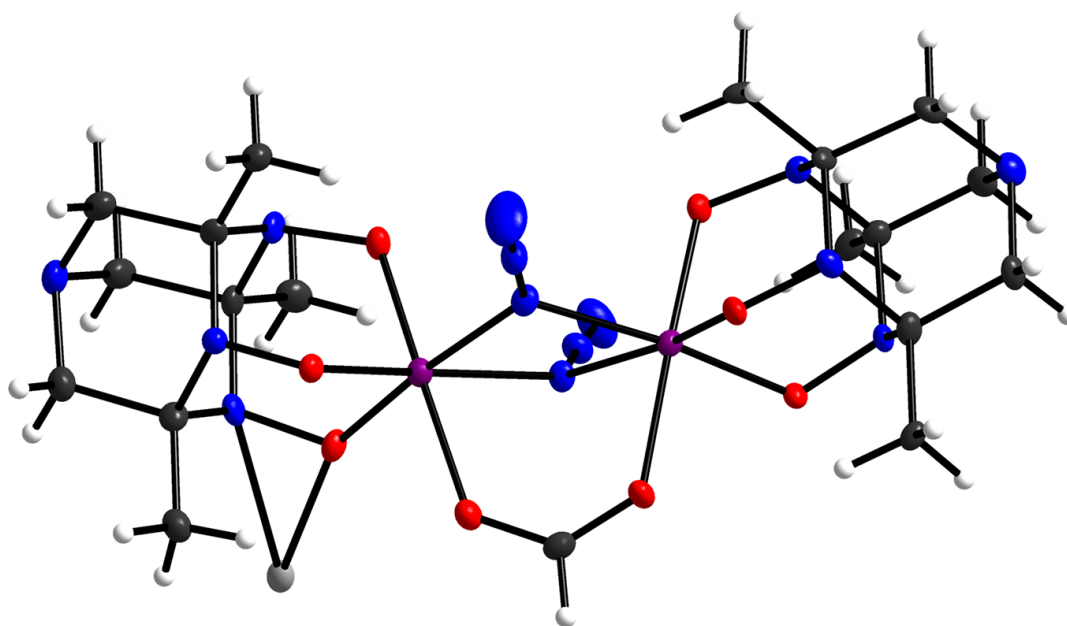


Abbildung 38 Molekülstruktur von **13** im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila, K grau. Das an das K koordinierte 18c6 und THF wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

vermuten, dass durch die Reaktionsbedingungen Kohlendioxid zu Formiat umgesetzt wurde und dieses in den Komplex eingebaut wurde. Die Reaktion wurde wie alle Reduktionsreaktionen aber unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Um die Beteiligung von Kohlendioxid an der Reaktion zu prüfen, wurde dennoch ein Ansatz durchgeführt, bei dem nach Zugabe der Edukte Kohlendioxid eingeleitet wurde. Tatsächlich konnte nach Aufarbeitung der Reaktion **13** isoliert werden, welches durch Zellkonstantenbestimmung an einzelnen Kristallen geprüft wurde. Für die Bestätigung, dass es sich um reines **13** handelt, wurde μ RFA durchgeführt und ein Verhältnis von 2 zu 1 für Mn:K gefunden. Für **9** hätte ein Verhältnis von 1 zu 1 vorliegen müssen. Eine Erklärung für die ursprüngliche Bildung von **13** könnte darin liegen, dass während den Reproduktionen von **9** viel mit Trockeneis gearbeitet wurde und so beim Zusammengeben der Edukte größere Mengen Kohlendioxid in den Kolben geraten konnten. Somit erfolgte durch **I** eine Übertragung der Reduktion auf das Kohlendioxid. Die Aktivierung von Kohlendioxid wird in der Regel von späten 5d-Übergangsmetallen wie Ru, Pd oder Ir katalysiert.^[80] Ziel aktueller Forschung ist es von den teuren Übergangsmetallen zu deutlich billigeren Vertretern wie Fe^[81,82] oder Co^[83] zu kommen. Mn-Komplexe spielen dabei zwar eine geringere Rolle, sind aber auch in den Fokus der Forschung gerückt.^[84–87] Verbindung **13** zeigt, dass **I** ebenfalls in der Lage ist Kohlendioxid zu aktivieren.

3.1.3 Der Ligand A^2H_3 und seine Reaktivität

Die Synthese von A^2H_3 ($R = Et$) erfolgte analog zum Liganden A^1H_3 , wobei das Chlorobutanoxim nach Literaturvorschrift synthetisiert wurde.^[88] Die Gesamtausbeute betrug dabei 7,5%. Zunächst wurde die Isolierung der einzelnen Stufen versucht, das sorgte aber für eine noch geringere Ausbeute. Durch Verwendung der Rohprodukte wurde die beste Ausbeute erzielt. Eine Kristallisation in einem 1:1 Wasser/Ethanol-Gemisch war erfolgreich und eine Kristallstruktur konnte ermittelt werden. A^2H_3 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P2_13$ (siehe Abbildung 39, Label und kristallographische Daten im Anhang). Wie auch bei A^1H_3 liegen alle Oxim-Gruppen in trans-Stellung vor. Durch die Butyl-Arme wird eine Schale gebildet und die Oxim-Gruppen zeigen nach außen. Die Oxim-Gruppen bilden jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei benachbarten Molekülen (siehe Abbildung 40). Diese Wasserstoffbrückenbindungen sorgen dafür, dass ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet wird.

Da die Ausbeute von A^2H_3 so klein war, wurden nur die Reaktionen durchgeführt, die schon bei A^1H_3 erfolgreich zu Komplexen geführt haben. Zwar kann durch Verlängerung der Kette eine andere Reaktivität erwartet werden, aber der Effekt dürfte vorwiegend sterischer Natur

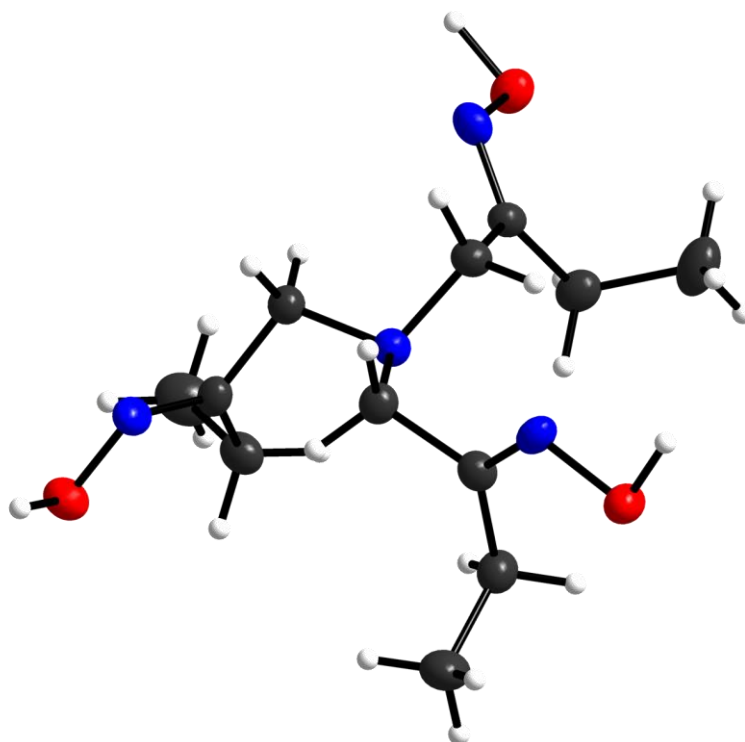


Abbildung 39 Molekülstruktur von A^2H_3 . C schwarz, H weiß, N blau, O rot.

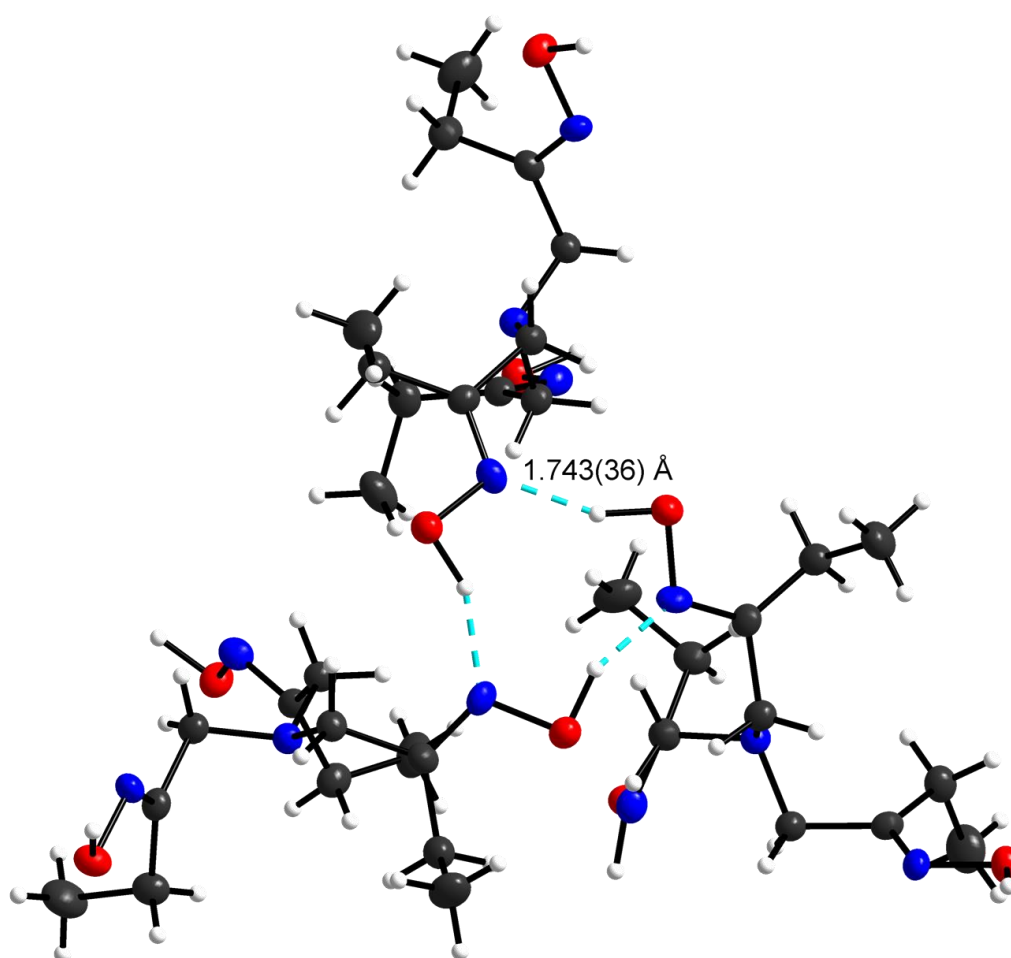


Abbildung 40 Ausbildung von Wasserstoffbrücken in A^2H_3 . C schwarz, H weiß, N blau, O rot

sein und analoge Komplexe sollten synthetisierbar sein. Tatsächlich wurden so Verbindungen erhalten, die analog zu Verbindung **3** und Verbindung **5** sind. Diese sollen nun im Einzelnen kurz strukturell beschrieben werden. In der Reaktion von Mangan(II)perchlorat mit A^2H_3 und Kaliumoxalat in Methanol wird so die Verbindung $[A^{2'}Mn(OHMe)]_2ox \cdot 2 MeOH$ **14** erhalten, bei der es ebenfalls zu der intramolekularen Zyklisierung von A^2H_3 zu $A^{2'}H_3$ kommt. **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 41, Label und kristallographische Daten im Anhang). Die Kristallstruktur ist ähnlich zu der von **3** aufgebaut. Die Methanol-Liganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu apikalen N-Atomen benachbarter Moleküle aus und es wird so eine Schicht wie in **3** ausgebildet. Die Kristalllösungsmittel sind über eine Wasserstoffbrückenbindung zum $A^{2'}-O$ verbunden, beteiligen sich aber nicht an der Ausbildung der Schicht. Die längeren Seitenketten an $A^{2'}$

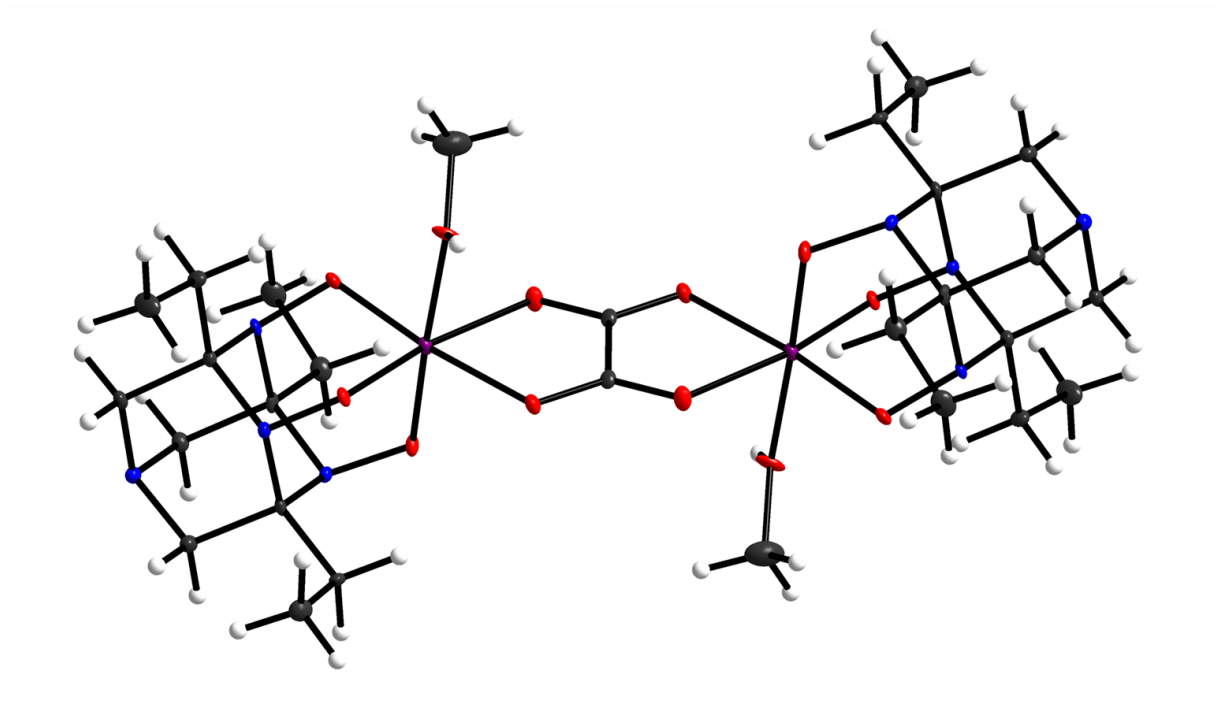


Abbildung 41 Molekülstruktur von 14 im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

sorgen für eine stärkere Abschirmung der Moleküle voneinander, aber ein wesentlicher Einfluss auf die Struktur ist nicht zu erkennen. Die Bindungslängen der Mn-Ligand-Bindungen sind nahezu identisch, der größte Unterschied liegt darin, dass die Mn-OHMe-Bindung von 2.110(2) Å auf 2.069(4) Å verkürzt wird.

Für die Reaktion von Mangan(II)perchlorat mit $\mathbf{A}^2\text{H}_3$ und Kaliumbisbenzimidazol in Methanol wird Verbindung $\mathbf{A}^{2+}\text{Mn}(\text{OH}_2)\text{BbimH} \cdot \text{MeOH}$ **15** erhalten. **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 42, Label und kristallographische Daten im Anhang). Die Analogie zu Verbindung **5** ist wieder vorhanden, aber strukturell gibt es kleine Unterschiede. Der wesentlichste besteht darin, dass in der asymmetrischen Einheit von **15** nur ein Molekül enthalten ist. Die Ausbildung eines supramolekularen Dimers findet nicht statt, stattdessen bildet der Aqua-Ligand Wasserstoffbrückenbindungen zum apikalen N-Atom eines Nachbarmoleküls und dem Kristalllösungsmittel aus. Ein benachbartes Molekül sorgt durch zwei weitere Wasserstoffbrücken zu dem BbimH zur Vervollständigung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks (siehe Abbildung 43). Insgesamt ergeben sich Schichten parallel zu $[110]$. Betrachtet man den Bisswinkel des BbimH, so liegt dieser mit $76.55(10)^\circ$ im Bereich von **5** und die Abstände der N-Atome mit $2.6926(40) \text{ \AA}$ auf der koordinierenden Seite und $3.0928(42) \text{ \AA}$ auf der nichtkoordinierenden Seite sind vergleichbar zu denen in **5**.

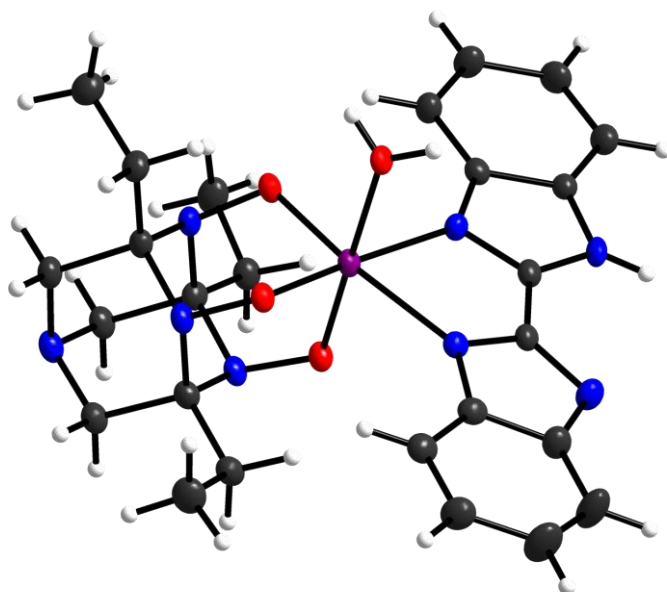


Abbildung 42 Molekülstruktur von 15 im Kristall. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

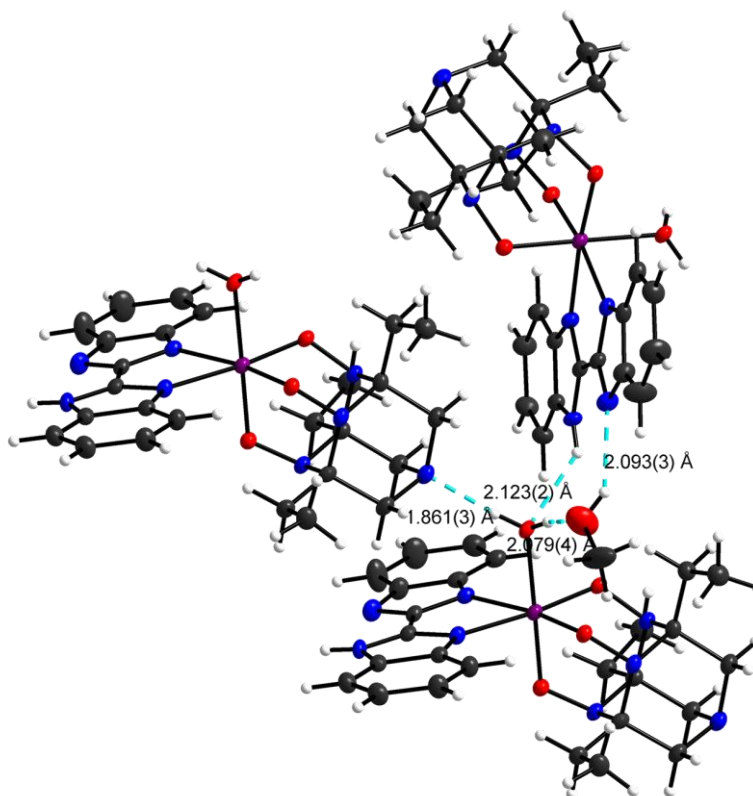


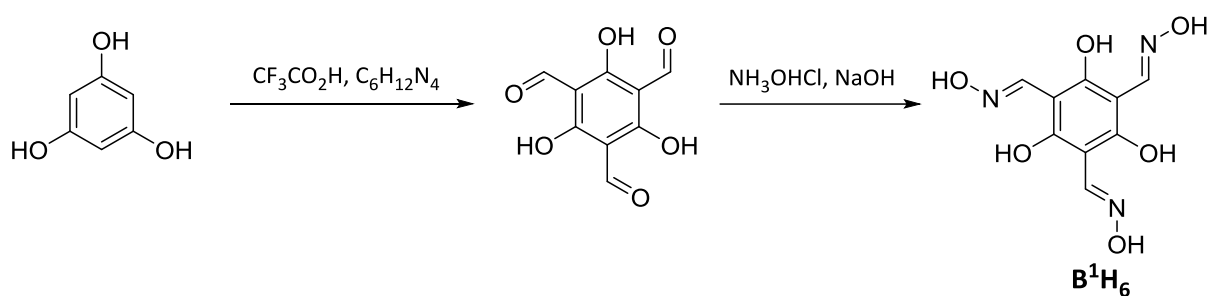
Abbildung 43 Wasserstoffbrückenbindungen in 15. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

In beiden Verbindungen liegt das Mn in der Oxidationsstufe +4 vor, es gibt keine Hinweise auf einen Unterschied zu den bisherigen Verbindungen. Weitere Untersuchungen wurden an diesen Verbindungen nicht durchgeführt, da die geringe Ausbeute des Liganden **A**²H₃ dazu geführt hat, dass nur genug Produkt für die strukturelle Untersuchung erhalten werden konnte. Dementsprechend wurde auch keine Untersuchung der Reaktivität an diesen Verbindungen durchgeführt.

3.2 Liganden des B-Typs

3.2.1 Der Ligand B^1H_6 und seine Reaktivität

Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden.^[89] Die Synthese des Liganden B^1H_6 mit $R = H$ erfolgt ausgehend von Phloroglucin. Dieses wird zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift dreifach formyliert.^[90] Die Ausbeute beläuft sich hierbei laut Literatur auf 20%, kann aber durch gründliches Trocknen des Phloroglucins auf etwa 25% erhöht werden. Die nicht literaturbekannte Oximierung erfolgt analog zu der Methode im Mörser nach Aakerøy et al.^[91] Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wobei es wichtig ist, dass die Reaktionsmischung aufgearbeitet wird, da sonst eine Rückreaktion stattfindet.



Schema 3 Synthese des Liganden B^1H_6 .

Von dem Liganden können durch langsames Abdampfen einer Lösung von B^1H_6 in Methanol Kristalle gezüchtet werden, die für eine Einkristallstrukturbestimmung geeignet sind. B^1H_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 44 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, Label und kristallographische Daten im Anhang). B^1H_6 ist planar und besitzt eine dreizählige Symmetrie. Analog zu Salicylaldoxim^[92] liegen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem phenolischem Sauerstoff und dem Oxim-N vor. Die Oxim-Gruppen sind in intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen involviert und spannen so ein dreidimensionales Netzwerk auf, welches zusätzlich durch schwache $C-H\cdots O$ Kontakte als sekundäre Wechselwirkungen unterstützt wird (siehe Abbildung 45). Weiterhin sind $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Sechsringen zu beobachten, wobei der Abstand der Ringmittelpunkte etwa 4.46 Å beträgt. Die Lage der Wasserstoffatome wurde aus den Daten des Röntgenbeugungsexperiments bestimmt.

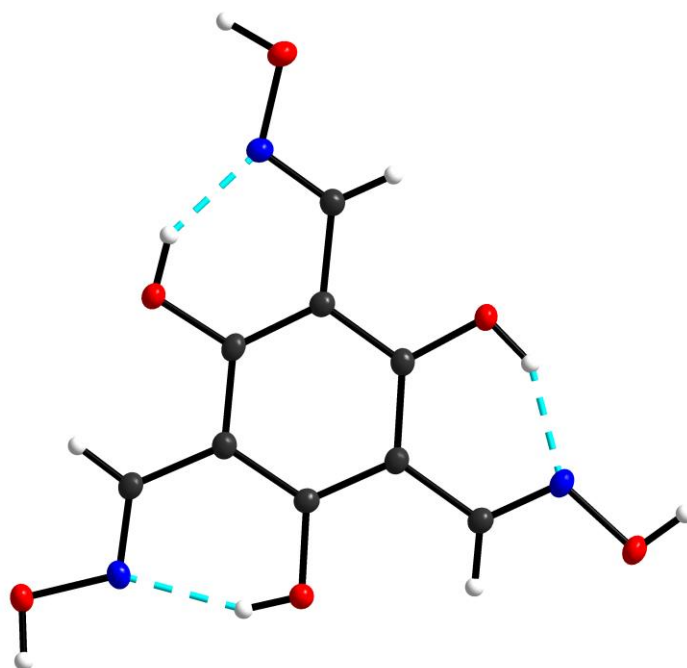


Abbildung 44 Molekülstruktur von B¹H₆ mit eingezeichneten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. C schwarz, N blau, O rot, H weiß.

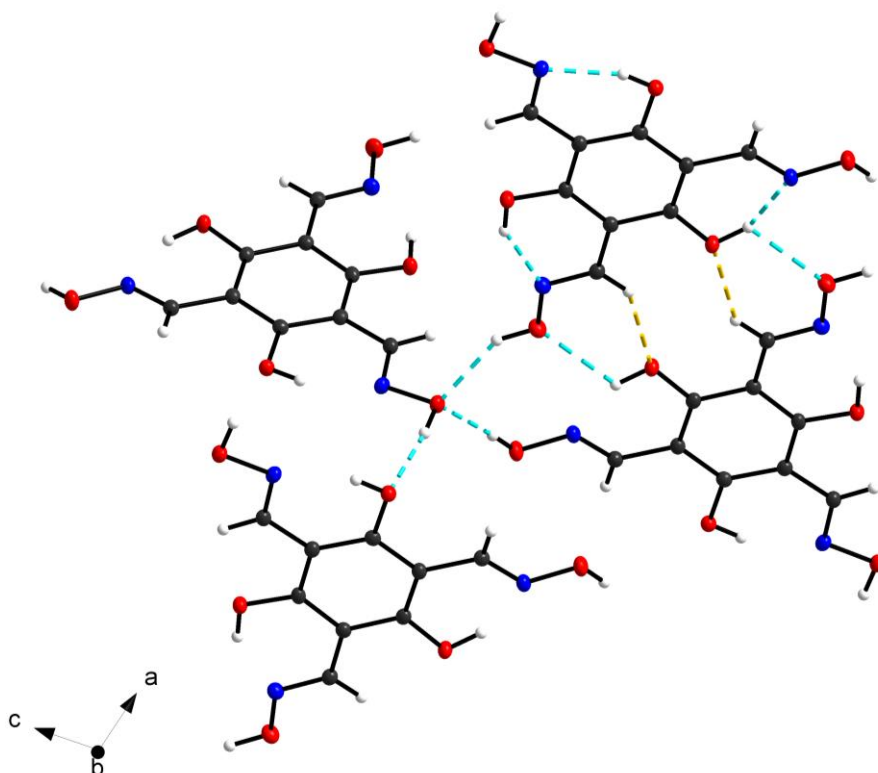
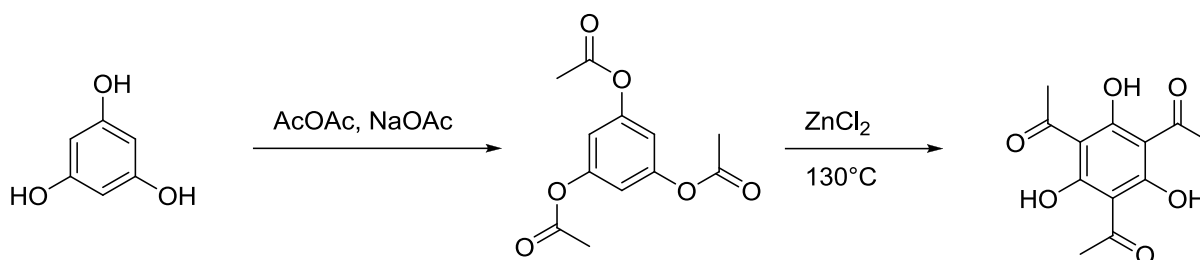


Abbildung 45 Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und sekundäre C-H...O Kontakte in B¹H₆.

Zur Produktfindung wurde wie bei Ligand **A**¹H₃ eine allgemeine Synthese-Methode eingesetzt, bei der der Ligand mit einem Übergangsmetallsalz (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) und wahlweise einem Additiv in einem Lösungsmittel umgesetzt wird und nach anschließender Filtration das Lösungsmittel langsam abgedampft wird. Dabei sollten idealerweise Kristalle eines Produktes entstehen, die dann strukturell charakterisiert werden sollten. Die eingesetzten Übergangsmetallsalze hatten in der Regel Perchlorat-Anionen. Es wurden aber auch Acetat, Chlorid, Nitrat, Formiat, Pivalat, Acetylacetonat oder Benzoat eingesetzt. Die Additive wurden ebenfalls aus einer breiten Palette gewählt, dazu gehörten Natriumazid, Kaliumazid, Natriummethoxid, Lithiummethoxid, Kaliumoxalat, Natriumhydroxid, Natriumdicyanamid und Kaliumbisbenzimidazol. Als Lösungsmittel wurde neben Methanol auch Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Mischungen davon verwendet. Im Großteil der Versuche ist ein unlösliches Pulver entstanden, welches eine genauere Untersuchung des entstandenen Produktes schwierig gestaltete. Der Ligand **B**¹H₆ kristallisierte in vielen Ansätzen unreaktiv wieder aus. Weiterhin konnte gelegentlich die Bildung von literaturbekanntem [Mn₆O₂(Me₃CCO₂H)₄(Me₃CCO₂)₁₀] beobachtet werden, welches ein Pivalat-verbrückter Mn-Oxo-Cluster ist.^[93] Zwar unterscheidet sich der Syntheseweg von dem in der Literatur, aber **B**¹H₆ ist nicht daran beteiligt und daher wurde dieser nicht weiter verfolgt.

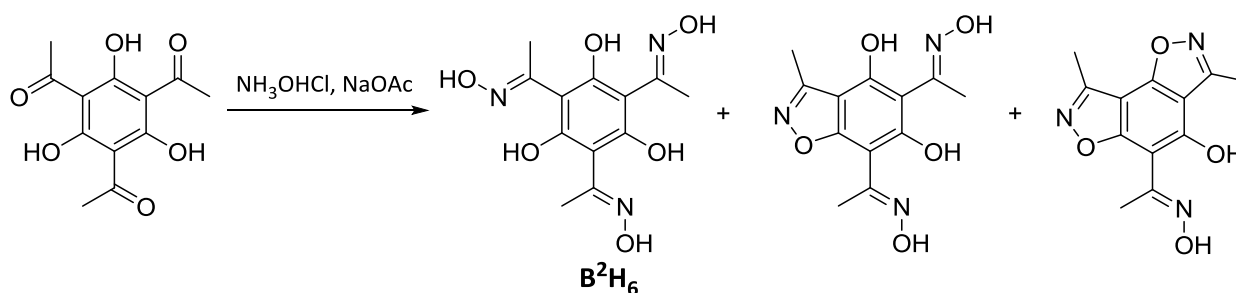
3.2.2 Der Ligand B^2H_6

Zur Derivatisierung sollte der Ligand um eine Methyl-Gruppe erweitert werden. Phloroglucin wurde zunächst mit Essigsäureanhydrid zum Acetylesther umgesetzt.^[94] Die folgende Reaktion erfolgte in Anwesenheit von Zinkchlorid in der Hitze. Es fand eine Umlagerung zum literaturbekannten Triacylprodukt statt, welches als Edukt für die Oximierung verwendet werden sollte.^[95] In beiden Schritten wird eine quantitative Ausbeute erreicht.



Schema 4 Synthese des Triacylphloroglucins.

Die nicht literaturbekannte Oximierung hingegen konnte nicht analog zu B^1H_6 im Mörser durchgeführt werden. Es erfolgte kein beobachtbarer Umsatz. Somit wurde versucht, die Oximierung mit anderen geläufigen Methode zu generieren, in der Literatur findet für ähnliche Systeme hauptsächlich eine Reaktion mit Hydroxylammoniumchlorid und Natriumacetat in Ethanol Verwendung.^[96] Wird die Reaktion bei 40°C durchgeführt, so erfolgt nur eine zweifache Oximierung statt wie gewünscht dreifach, somit wurde vier Stunden refluxierend mit dreifachem Überschuss erhitzt. Hierbei konnte tatsächlich das Produkt identifiziert werden. Die Reaktion geht mit einer intensiven Farbänderung von schwach gelb zu intensiv blau/violett einher. Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen hat sich gezeigt, dass das gewünschte Produkt im Gleichgewicht mit dem einfachen beziehungsweise zweifach dehydratisierten Benzisoxazol-Derivat steht.



Schema 5 Bildung des Liganden B^2H_6 neben der Bildung verschiedener Benzisoxazole.

Eine solche Zyklisierung wird in der Regel erst nach einer Acylierung des Oxims beobachtet.^[96] Die Vermutung lag nahe, dass die Produktmischung erst unter den Messbedingungen der Massenspektrometrie entsteht. Daher wurde versucht, eine Auftrennung durch Säulenchromatographie zu erreichen. Hierbei sind tatsächlich mehrere Spots erkennbar und eine Auftrennung konnte erzielt werden, aber bei erneuter Analyse zeigte sich wieder ein Produktgemisch. Auch im NMR zeigte sich für den Produktpeak ein Produkt-Gemisch, was den Schluss zulässt, dass ein Gleichgewicht in Lösung vorliegt. Um dennoch einen Komplex mit B^2H_6 zu realisieren, wurden *in situ* Reaktionen mit dem Reaktionsgemisch zur Bildung von B^2H_6 verwendet. Dabei wurde eine Reihe von Mn-Salzen verwendet. Hier hatte die Art des Mn-Salzes keinen Einfluss auf den Ausgang der Reaktionen, es wurde ein deutlich helltürkises Pulver erhalten, welches sich deutlich von dem Produktgemisch ohne Zusatz von Mn unterscheidet. Leider konnte hierbei kein kristallines Produkt erhalten werden und es ergaben sich keine Möglichkeiten, weitere Schlüsse auf potentielle neue Verbindungen ziehen zu können.

3.3 Liganden des C-Typs

3.3.1 Der Ligand C¹H₃

Die Idee eines Derivats von 222-crypt zu erstellen, wie die bereits vorgestellten C-Typ-Liganden, wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[97] Dabei wurde Co(II) und Azid mit einem N-basierten kryptandartigen Ligand 6,16,2,5-Tribenzola(1,4)-1,4,8,11,14,18,23,27-octaazabicyclo[9.9.9]nonacosaphane umgesetzt und lieferte einen SMM, welcher noch eine offene Koordinationsstelle für weitere Metalle lieferte (siehe Abbildung 46). Dabei hat der Ligand das Metallzentrum in eine trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung gezwungen und erzeugt dadurch eine geeignete Anisotropie am Metallzentrum. Im speziellen Fall der Literatur hat das Einbringen eines zweiten Co(II)-Ions eine antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren verursacht, aber bei weiterer Optimierung und Kombination mit anderen Metallen könnte dies zu noch besseren Eigenschaften führen. Durch die Verfügbarkeit von verschiedenen Hydroxamsäuren wie etwa der Nikotinyhydroxamsäure können weitere Koordinationsstellen eingebracht werden.

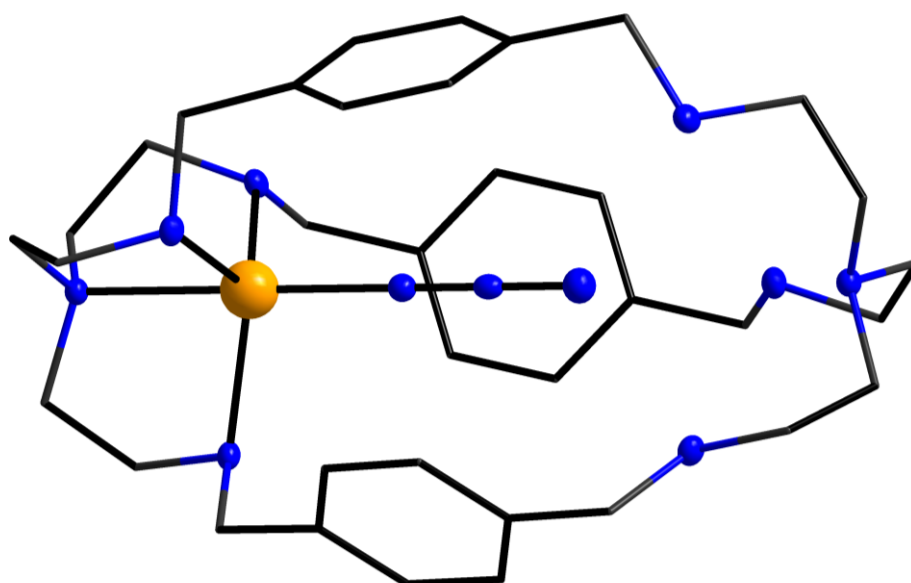
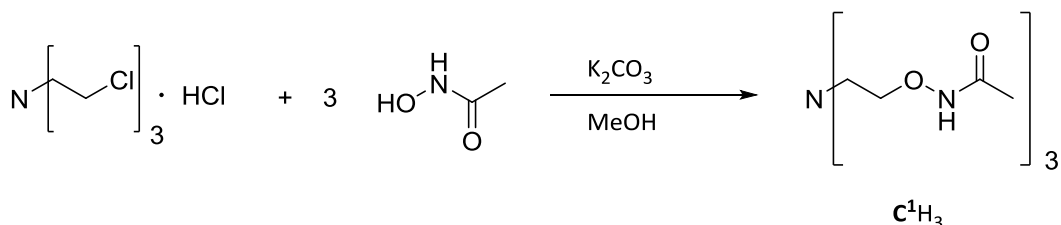


Abbildung 46 Kryptand-basierter SMM mit Co(II). C schwarz, N blau, Co orange.^[97]

Vorab sollte aber erst die Verfügbarkeit eines solchen Liganden geprüft werden. Der Ligand $\mathbf{C^1H_3}$ ($R = \text{Me}$) war nicht literaturbekannt, aber liess sich auf einfachem Wege über eine nukleophile Substitution an Tris(2-chloroethyl)ammoniumchlorid mit Acetohydroxamsäure herstellen. Die Hydroxamsäure reagiert bevorzugt mit dem Hydroxyimino-O.^[98]



Schema 6 Synthese von Ligand $\mathbf{C^1H_3}$.

$\mathbf{C^1H_3}$ wird als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 37% erhalten. Ein Versuch zur Kristallisation des Liganden, um weitere strukturelle Informationen über den Liganden sammeln zu können, war nicht erfolgreich.

Zur Synthese von Metallkomplexen mit $\mathbf{C^1H_3}$ wird wie bei den vorherigen Ligandentypen eine breite Palette an Reaktionsbedingungen gewählt, wobei der Fokus hierbei auf Mn-Salze gelegt wurde. Als Anionen kamen Perchlorat, Acetat, Chlorid, Carbonat und Benzoat zum Einsatz. Als Additive wurden Natriumazid, Natriummethoxid, Natriumhydroxid, Kaliumoxalat und Natriumdicyanamid verwendet, wobei auch Kombinationen der Additive zum Einsatz kamen. Als Lösungsmittel wurden Methanol, Ethanol, Dimethylformamid und Wasser verwendet. Die Edukte wurden für sämtliche Reaktionen in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt.

Im Falle des Reaktionsgemisches mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{C^1H_3}$ und $\text{NaN}(\text{CN})_2$ in Ethanol konnten tatsächlich Kristalle erhalten werden. Dabei handelt es sich um den Komplex $[\mathbf{C^1Mn}]_2[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]$ **16**. Verbindung **16** kristallisiert in Form von farblosen Blöcken in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (siehe Abbildung 47, Label und kristallographische Daten im Anhang). In diesen bildet $\mathbf{C^1H_3}$ in seiner dreifach deprotonierten Form mit Mn einen anionischen Komplex aus. Ein Hexaaquamangan-Komplex liegt als Kation vor. In diesem Fall ist das Mn in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt worden und ist während der Reaktion nicht oxidiert worden. Die Mn-Atome und das zentrale Stickstoff befinden sich auf einer dreizähligen Achse, womit zumindest einer der Punkte des rationalen Designs erfolgreich eingebracht werden konnte. Mn2 ist oktaedrisch von Wasser umgeben und der Mn-O-Abstand liegt mit 2.178(1) Å im üblichen Bereich für Hexaaquamangan-Komplexe (2.148 –

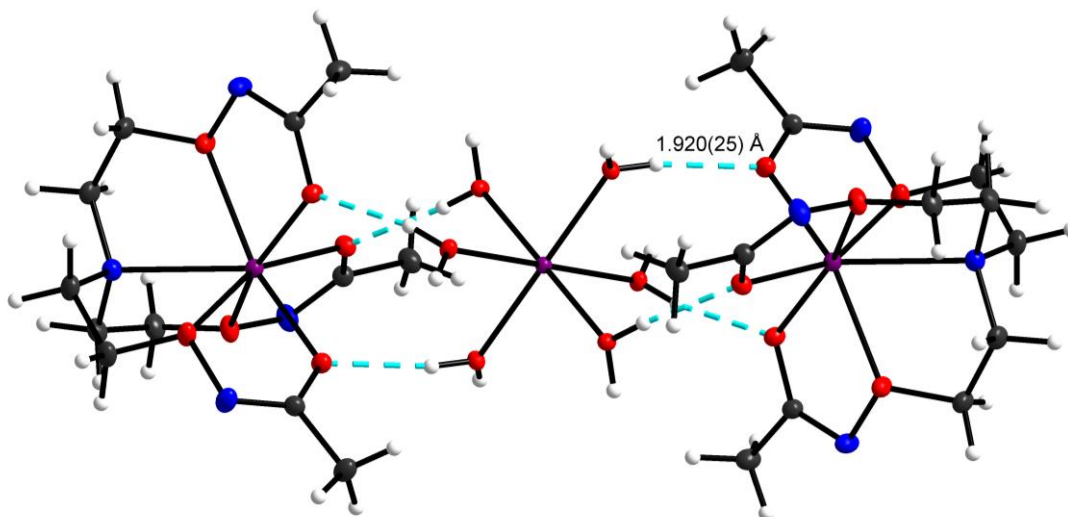


Abbildung 47 Molekülstruktur von **16** im Kristall. Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kationen und Anion eingezeichnet. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

2.198 Å)^[99,100]. Die Koordinationssphäre von Mn1 ist stark verzerrt und liegt zwischen einem trigonalen Prisma und einem trigonalen Antiprisma mit einer Verdrehung der Dreiecksflächen von etwa 34°. Das zentrale überkappende Stickstoffatom ist mit 2.499(2) Å größer als die Summe der Kovalenzradien (2.33 Å^[101]), trägt somit wenig zu der Verzerrung bei. Vielmehr erfolgt die Verzerrung durch den chelatisierenden Charakter des Liganden. Der Abstand von C3-N2 mit 1.294(2) Å und von C3-O2 mit 1.282(4) Å nähert sich im Vergleich zu freien Hydroxamsäuren an, welche mit 1.317-1.367 Å für die C-N-Bindung und 1.22-1.25 Å für die C-O-Bindung jeweils länger beziehungsweise kürzer sind.^[102] Dies deutet auf eine Mesomerie hin, so dass die C-N-Bindung leichten Doppelbindungscharakter erhält.

16 bildet Stränge entlang der c-Achse aus, welche über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt sind, dabei liefern die Aqua-Liganden des Hexaaquakomplexes die Donoren und die N-Atome die Akzeptoren (siehe Abbildung 48). Durch die Verbrückung zu den benachbarten Säulen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk.

Das Wasser für die Hexaaquamangan-Kationen wird durch das Kristallwasser des Mangandichloridtetrahydrats geliefert. Die Eduktmischung enthielt auch Natriumdicyanamid, aber es taucht in dem Produkt nicht auf. Eine direkte Erklärung ist nicht ersichtlich, aber ein Weglassen führte dazu, dass sich das Produkt nicht bildete. Solche nur am Bildungsprozess beteiligten Stoffe wurden bereits in der Literatur beobachtet.^[55]

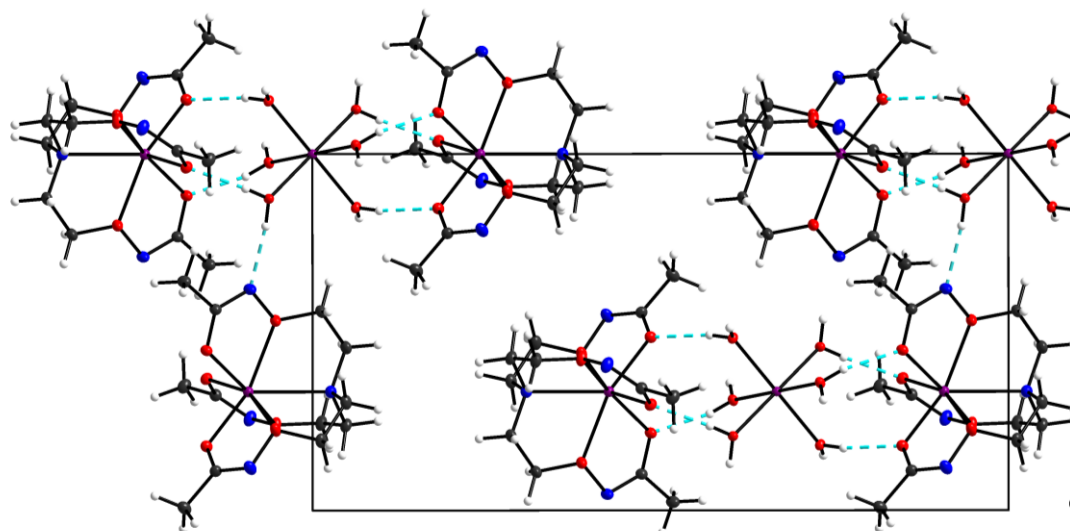


Abbildung 48 Packung von **16** mit Säulen entlang der c-Achse. C schwarz, H weiß, N blau, O rot, Mn lila.

In den übrigen Reaktionen konnten bisher keine neuen Produkte beobachtet werden. Häufig kristallisierten einfache Salze wie Natriumperchlorat aus. Dennoch stellt Verbindung **16** einen wichtigen Vorläuferkomplex dar, denn wie man an der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen sieht, sind Wechselwirkungen an diesen Stellen möglich und durch geeignete Reaktionsführung wäre es vorstellbar, dass neue heterometallische Komplexe gebildet werden können. Das Mn in der Oxidationsstufe +2 ist nicht wünschenswert, jedoch zeigt die erfolgreiche Komplexbildung, dass man durch geeignete Reaktionsführung andere Metalle in geeigneteren Oxidationsstufen einbauen könnte. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht erörtert werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, gemäß der von Glaser aufgestellten Design-Kriterien, Liganden für die Synthese von potentiellen SMMs zu entwickeln. Dabei wurde der Fokus auf den Einbau der Oxim-Gruppe gesetzt. Es wurden drei angestrebten Ligandentypen vorgestellt. Für jeden dieser Ligandentypen wurde erfolgreich mindestens ein Vertreter synthetisiert und dessen Komplexchemie untersucht (siehe Abbildung 49).

Von den A-Typ Liganden war A^1H_3 mit $R = Me$ bereits literaturbekannt. Es gab zudem Vorarbeiten aus meiner Masterarbeit, welche vertieft und wesentlich erweitert werden konnten. Dabei wurde eine Reihe neuer Dimere im Stil von **1** mit dem zyklisierten Liganden A^1H_3 synthetisiert, in denen der Brückenligand von Methoxid in **2**, Oxalat in **3** und Bisbenzimidazolat in **4** variierten. Verbindung **4** steht in Gleichgewicht mit Verbindungen **5-7**, von denen zwei mononukleare Komplexe und einer ein tetranuklearer Komplex waren. Erste magnetische Untersuchungen und EPR-Messungen wurden an den Dimeren **1**, **2** und **3** durchgeführt und bestätigten die Oxidationsstufe +4 für die enthaltenen Mn-Ionen. Da für SMMs die Oxidationsstufe +3 interessanter ist, wurde der Versuch unternommen, eine Reduktion durchzuführen. Dies führte im Falle von **1** mit Kaliumgraphit zu der Synthese eines neuen Polymers **9**, in dem eine komplette Umlagerung des Dimers **1** erfolgte. Dabei wurde eines der enthaltenen Mn-Atome zur Oxidationsstufe +2 reduziert. Diese Ergebnisse wurden durch eine NEXAFS-Messung bestätigt. Wurde die Reduktion von **1** in Anwesenheit von Kohlendioxid durchgeführt, so erfolgte eine Aktivierung des Kohlendioxids zu Formiat. Formiat baute sich in den Komplex ein, um Verbindung **13** zu formen und zeigte so, dass **1** die Bildung von Formiat aus Kohlendioxid unterstützt. Die Reduktion von **2** lieferte nur neue Mn-Dimere, bei denen einer der Methanolo-Liganden anstelle des Mn reduziert wurde und als Methoxid den Verbrückungsgrad auf drei in den Verbindungen **10a**, **10b** und **11** erhöht. Im Falle von **3** konnte nur durch Zusatz von **1** eine Reaktion beobachtet werden, in der die Methanolo-Liganden durch Azid-Gruppen ersetzt wurden und Verbindung **12** entstand. Die Synthese eines Derivats gelang für A^2H_3 mit $R = Et$. Die Komplexchemie von A^1H_3 konnte auf diesen Liganden übertragen werden und es wurde ein Oxalat-verbrücktes Dimer **14** und ein

Bisbenzimidazolat-haltiges Monomer **15** erhalten. Auch konnte die Komplexchemie auf Fe mit Verbindung **8** ausgeweitet werden.

Für den B-Typ konnte der erste Vertreter **B¹H₆** (R = H) erfolgreich synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Dieser erwies sich im Rahmen der unternommenen Versuche als unreaktiv und es konnten keine Komplexe mit **B¹H₆** synthetisiert werden. Ebenfalls konnten erste Versuche der Synthese von **B²H₆** (R = Me) unternommen werden, dieser Ligand konnte analytisch nachgewiesen werden, aber erwies sich als problematisch in der Isolierung, da er im Gleichgewicht mit verschiedenen Benzisoxazol-Derivaten steht.

Für den C-Typ wurde der erste Vertreter **C¹H₃** (R = Me) erfolgreich synthetisiert, eine strukturelle Charakterisierung des Liganden steht aber noch aus. In ersten Komplexierungsreaktionen konnte ein mononuklearer Mn(II)-Komplex **16** isoliert werden. Dieser Komplex zeigt einige interessante Möglichkeiten zur Verwendung als Synthon in weiteren Reaktionen. Die Komplexchemie dieses Liganden wurde nicht erschöpfend untersucht und dürfte noch einige weitere interessante Komplexe zu Tage fördern.

Zur Weiterführung des Projektes stehen noch viele Optionen offen. Für alle Ligandentypen stehen noch weitere denkbare Reste zur Verfügung, wobei für den C-Typ eine Derivatisierung am einfachsten sein dürfte, da hier kommerziell erhältliche Hydroxamsäuren wie Nicotinyhydroxamsäure zur Verfügung stehen.

Für alle Typen ist die Komplex-Chemie noch nicht erschöpfend geprüft worden, Versuche von **A¹H₃** mit Fe haben sich als vielversprechend herausgestellt, aber auch der C-Typ steht erst am Anfang der Untersuchungen und könnte noch viele weitere Komplexe hervorbringen.

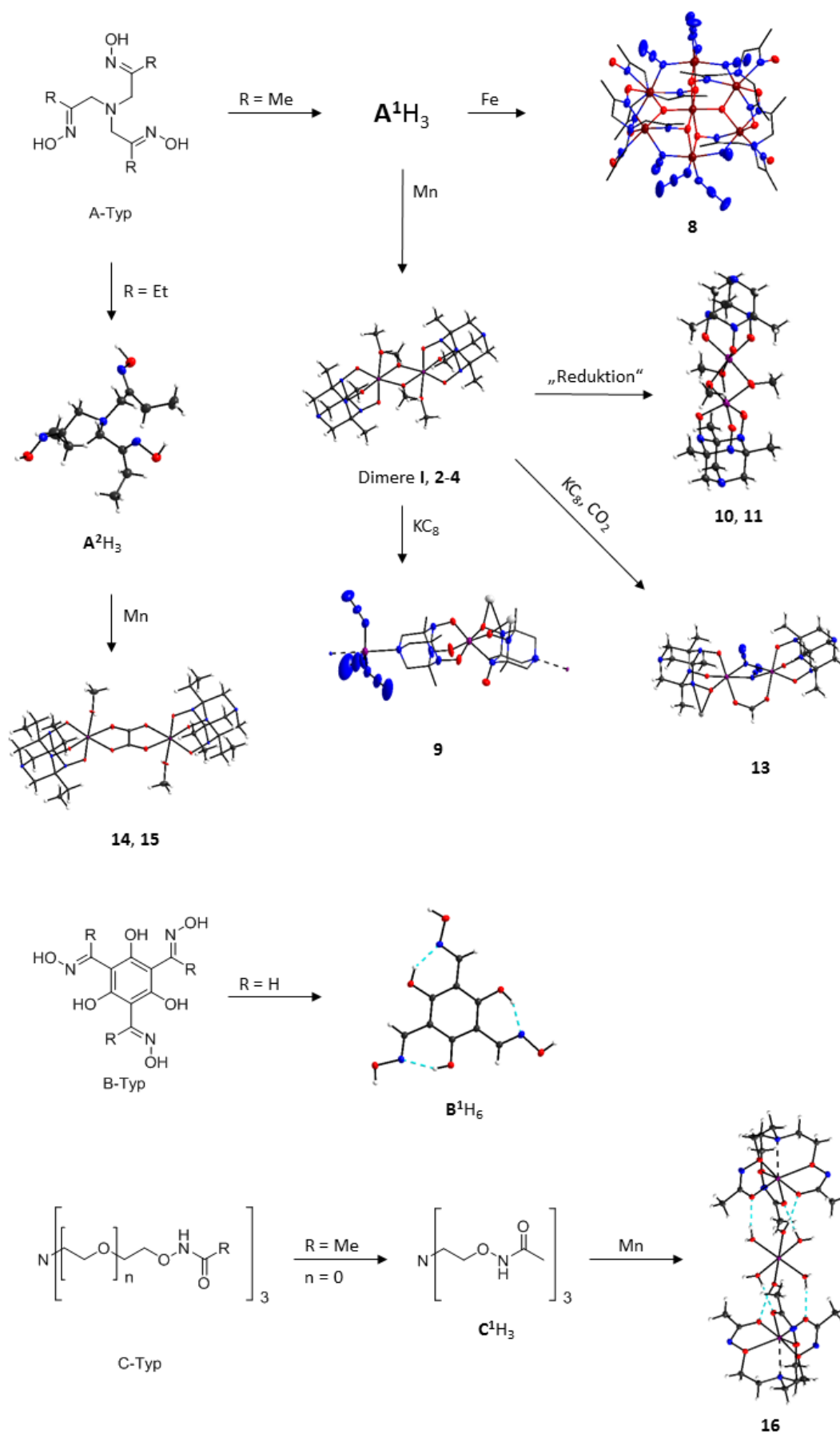


Abbildung 49 Schematische Zusammenfassung der Ergebnisse.

5. Summary and Outlook

Within the framework of this thesis an attempt was made to develop ligands for the synthesis of potential SMMs according to the design criteria set by Glaser. The focus was on the incorporation of the Oxim-group. Three types of ligands were introduced. For each of these ligand types, at least one representative was successfully synthesized and its complex chemistry was investigated (see Figure 50).

The A-type ligand **A**¹H₃ with R = Me was already known in literature and was the subject of the preliminary work from my master thesis. The current work builds upon these studies. A series of new dimers were synthesized analogous to **1**, with three variations of the bridging ligand: methoxid in **2**, oxalate in **3** and bisbenzimidazolate in **4**. For compound **4**, an equilibrium with a number of other compounds **5-7** resulted, two of which were mononuclear complexes and one was a tetranuclear complex. First magnetic studies and EPR measurements were carried out on the dimers **1**, **2** and **3** which confirmed the +4 oxidation state of the Mn ions. For SMMs, however, the +3 oxidation state is more interesting, therefore an attempt was made to perform a post-synthetic reduction. In the case of **1**, reduction with potassium graphite led to the synthesis of a new polymer **9**, in which a complete rearrangement took place. One of the Mn atoms in **1** was reduced to the +2 oxidation state in **9**. These results were confirmed by a NEXAFS measurement. Reduction of **1** in the presence of carbon led to CO activation, as indicated by the presence of formate in the resulting compound **13**. The reduction of **2** yielded new Mn dimers in which one of the methanolo ligands is reduced increasing the bridging degree to three in compounds **10a**, **10b** and **11**. In the case of **3**, only by addition of **1** could a reaction be observed in which the methanolo ligands were replaced by azide groups to afford compound **12**.

The synthesis of a derivative of the A-Typ was successful for **A**²H₃ with R = Et. The complex chemistry of **A**¹H₃ could be extended to this ligand; an oxalate-bridged dimer **14** and a bisbenzimidazolate-containing monomer **15** were obtained. The complex chemistry on Fe could also be extended to compound **8**.

B¹H₆ (R = H) was the first representative of the B-type to be successfully synthesized and structurally characterized. However, **B**¹H₆ proved to be unreactive and no complexes could be synthesized.

Attempts to synthesize **B**²H₆ (R = Me) were also undertaken. This ligand could be detected analytically, but proved problematic to isolate due to an equilibrium with various benzisoxazole derivatives.

The first representative of a C-type ligand, **C**¹H₃ (R = Me) was successfully synthesized, but a structural characterization of the ligand is still pending. In initial complexing reactions, a mononuclear Mn(II) complex **16** could be isolated. This complex shows some interesting potential as a synthon in further reactions. The coordination chemistry of this ligand has not been exhaustively investigated, but is likely to lead to further interesting complexes.

There are still many options available for the continuation of the project. More potential residues are available for all ligand types, with the derivation being the simplest for the C-type, since commercially available hydroxamic acids such as nicotinyhydroxamic acid are available.

The coordination chemistry has not yet been exhaustively tested for all ligand types. Tests of **A**¹H₃ with Fe have proved to be promising, but investigations of the C-type ligands are only in the nascent stages and could lead to many further complexes.

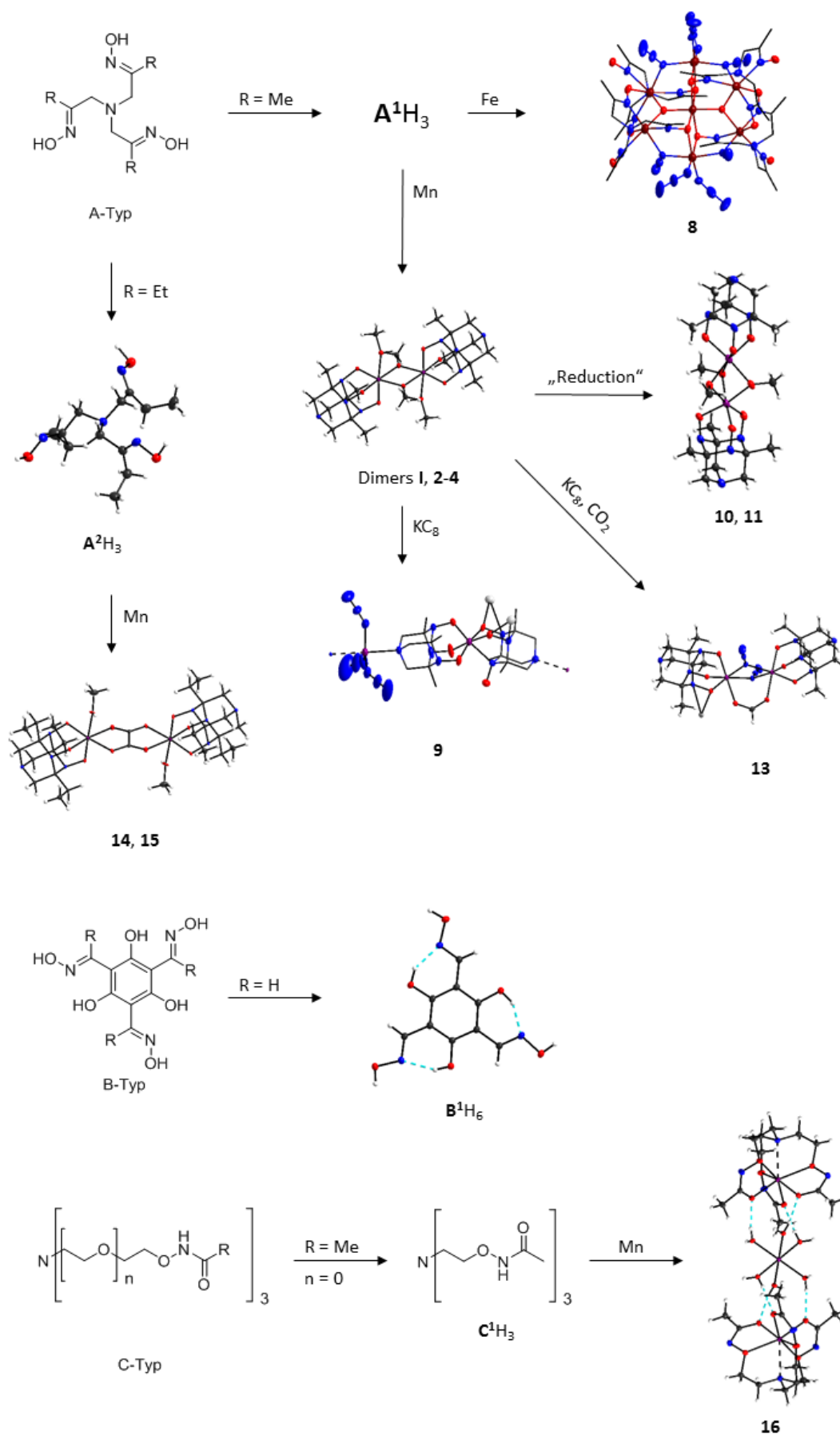


Figure 50 Schematic summary of the results.

6. Experimentalteil

6.1 Allgemeine Methoden

6.1.1 Arbeitstechnik

Wenn nicht gesondert erwähnt, wurden die Reaktionen unter Luftatmosphäre durchgeführt. Manche Reaktionen wurden unter Schutzgas-Atmosphäre (trockenes Argon) durchgeführt. Hierfür wurden die Reaktionskolben zunächst mit einer Hochvakuumpumpe (10^{-3} mbar) evakuiert und mit Argon geflutet. Unempfindliche Feststoffe wurden im Argon-Gegenstrom und Lösungsmittel über Septen zugegeben. Empfindliche Feststoffe wurden in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre abgefüllt.

6.1.2 Trocknung der Lösungsmittel

Die für Schutzgasreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Benutzung von Sauerstoff und Wasser befreit. THF wurde über KOH vorgetrocknet, für einige Stunden über CaH_2 unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Anschließend wurde über Na/K-Legierung einige Stunden unter Rückfluss erhitzt, abdestilliert und über Molekularsieb gelagert. Diethylether und Hexan wurden für einige Stunden über Na/K unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert.

6.1.3 Eingesetzte Chemikalien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. Die Synthese von **A**,^[52] Bisbenzimidazol,^[66] 1-Chlorobutan-2-on,^[88] Triformylphloroglucin^[90] und Tris(2-chloroethyl)ammoniumchlorid^[103] erfolgte nach Literaturvorschriften. Kaliumbisbenzimidazolat wurde durch Lösen von Bisbenzimidazol und zwei Äquivalenten Kaliumhydroxid in Methanol und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Die tatsächliche Zusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse als Dihydrat des Kaliumsalzes bestätigt. Natriumnaphthalid-Lösung wurde durch Lösen äquivalenter Mengen von Na und Naphthalin in THF hergestellt.

6.2 Charakterisierungsmethoden

6.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit den NMR-Spektrometern DRX 300 MHz und 400 MHz der Firma Bruker durchgeführt. Hierbei beziehen sich die angegebenen Verschiebungen (δ) in ppm auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C). Die Multiplizitäten werden in s (singulett), d (doublett), t (triplett) und m (multiplett) angegeben.

6.2.2 Massenspektrometrie (MS)

HR-ESI Massenspektren wurden mit einem LTQ-FT Ultra Massenspektrometer der Firma Thermo Fischer Scientific aufgenommen, die Auflösung wurde auf 100000 gesetzt.

6.2.3 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden an einem Bruker Alpha-P IR-Spektrometer mit Platinum-ATR und Diamant-Kristall aufgenommen.

6.2.4 Mikroröntgenfluoreszenzaanalyse (μ -RFA)

μ -RFA-Messungen wurden an einem Tornado M4 der Firma Bruker durchgeführt.

6.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die Untersuchung der Kristallstrukturen erfolgte durch Röntgen-Beugungsexperimente an Einkristallen an einem IPDS 2 / IPDS 2T der Firma STOE oder einem D8 Quest der Firma Bruker.

6.2.6 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten an einem Quantum Design SQUID Magnetometer (Typ MPMS-XL).

6.2.7 EPR

Die EPR Messung erfolgte durch Kooperationspartner in Florida am National High Magnetic Field Laboratory.

6.3 Durchgeführte Reaktionen

6.3.1 Ligandensynthese

6.3.1.1 Ligand A^1H_3

10 g (108 mmol, 1.00 eq) Chloraceton werden in 200 mL Diethylether gelöst, eine Lösung von 11 g (158 mmol, 1.45 eq) Hydroxylaminhydrochlorid und 11 g (79.5 mmol, 0.73 eq) Kaliumcarbonat in 100 mL Wasser wird zugeben und für 30 Minuten stark gerührt, bis die Blasenentwicklung beendet ist. Die Etherphase wird abgetrennt und 10 mL Ammoniak (25% in Wasser) mit 50 mL Wasser verdünnt werden zugeben. Die zweiphasige Reaktionsmischung wird für zwei Stunden stark gerührt. Anschließend wird der Diethylether abdestilliert, es entsteht ein farbloser Niederschlag, dieser wird abfiltriert und mit Ethanol umkristallisiert. Man erhält 4.5 g (19 mmol, 52%) A^1H_3 als farbloses Pulver.

1H NMR (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 2.90 (s, 2H), 1.75 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 153.5, 57.1, 12.2.

CHN-Analyse: Ber.: C: 46.94%; H: 7.88%; N: 24.33%; Exp.: C: 46.19%; H: 7.86%; N: 24.27%.

ESI-MS: [M+H] berechnet: 231.1452 m/z; gef.: 231.1450 m/z.

6.3.1.2 Ligand A^2H_3

5.21 g (50.0 mmol, 1.00 eq) 1-Chlorobutan-2-on werden in 100 mL Diethylether gelöst, eine Lösung von 5.49 g (80.0 mmol, 1.60 eq) Hydroxylaminhydrochlorid und 5.49 g (40 mmol, 0.80 eq) Kaliumcarbonat in 100 mL Wasser wird zugeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und 2 mL Ammoniak (25% in Wasser) mit 10 mL Wasser verdünnt werden zugeben. Die zweiphasige Reaktionsmischung wird für vier Stunden stark gerührt. Anschließend wird der Diethylether abdestilliert, es entsteht ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Ethanol umkristallisiert. Man erhält 0.54 g (2.00 mmol, 12%) A^2H_3 als farbloses Pulver.

1H NMR (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 3.33 (s), 2.26 (q), 0.95 (t).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 157.7, 54.9, 18.5, 9.7.

6.3.1.3 Ligand B^1H_6

1.25 g (6.00 mmol, 1.00 eq) Triformylphloroglucin und 1.49 g (21.5 mmol, 3.60 eq) Hydroxylammoniumchlorid werden im Mörser gründlich vermengt, 0.86 g (21.5 mmol, 3.60 eq) zerkleinertes Natriumhydroxid werden zugeben und unter Zugabe von 2-3 Tropfen Methanol für zwei Minuten gründlich gemörsert. Nach fünf Minuten werden wieder 2-4 Tropfen Methanol zugegeben und für weitere zwei Minuten gemörsert. Anschließend wird 15 Minuten bis zur vollständigen Umsetzung gewartet. Die Reaktionsmischung wird gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt ist leicht verunreinigt, daher erfolgt eine Umkristallisation in heißem Ethanol. Man erhält 1.22 g (4.78 mmol, 80%) B^1H_6 als orangenes Pulver.

1H NMR (300 MHz, DMSO) δ [ppm] = 11.80 (s, 3H), 11.55 (s, 3H), 8.42 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ [ppm] = 158.2, 145.5, 97.9.

CHN-Analyse: Ber.: C: 42.36%; H: 3.56%; N: 16.47%; Exp.: C: 42.28%; H: 3.60%; N: 16.44%.

ESI-MS: [M-H] ber.: 254.0419 m/z; gef.: 254.0422 m/z.

IR (cm^{-1}): 3517.0 (w), 3424.1 (w), 3276.8 (w), 3265.9 (w), 2994.6 (w), 1629.6 (s), 1603.0 (m), 1454.5 (m), 1405.6 (w), 1347.4 (w), 1322.6 (w), 1288.4 (m), 1263.4 (m), 1242.5 (w), 1168.0 (m), 1145.6 (s), 1026.1 (m), 1012.2 (m), 998.5 (m), 962.0 (w), 938.0 (m), 849.1 (w), 800.77 (m), 770.8 (s), 715.0 (w), 690.0 (w), 677.2 (w), 623.2 (s), 565.2 (w), 483.8 (w), 460.8 (w), 432.9 (w).

6.3.1.4 Ligand C¹H₃

2.49 g (18.0 mmol, 2.50 eq) Kaliumcarbonat und 1.80 g (24.0 mmol, 3.00 eq) Acetohydroxamsäure werden in 70 mL Methanol unter Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend werden 1.93 g (8.00 mmol, 1.00 eq) Tris(2-chloroethyl)ammoniumchlorid in 40 mL Methanol zugeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wird in 30 mL Ethanol aufgenommen. Der nicht lösliche Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert. Man erhält 2.51 g (7.84 mmol, 98 %) C¹H₃ als gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.98 (s, 3H), 3.75 (s, 6H), 2.61 (s, 6H), 1.63 (s, 9H).

ESI-MS: [M+H] ber.: 321.1769 m/z; gef.: 321.1768 m/z.

6.3.2 Synthese der Verbindungen

6.3.2.1 Synthese von Verbindung 1 $A^1H_4NO_3$

254 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ und 230 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) A^1H_3 werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die grüne Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Man erhält nach etwa einer Woche einige wenige farblose Kristalle am Rand der Lösung von Verbindung **1**. Eine Ausbeutebestimmung wurde nicht durchgeführt.

6.3.2.2 Synthese von Verbindung 2 $[A^1Mn(OHMe)OMe]_2$

2.54 g (10.0 mmol, 1.00 eq) $Mn(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$, 0.38 g (10.0 mmol, 1.00 eq) Lithiummethoxid und 2.30 g (10.0 mmol, 1.00 eq) A^1H_3 werden in 300 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die braune Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach einer Woche erhält man Verbindung **2** in Form dunkelroter Blöcke. Die Ausbeute beträgt 1.86 g (26.9 mmol, 54%).

CHN-Analyse: Ber.: C: 38.27%; H: 6.42%; N: 16.23%; Exp.: C: 37.75%; H: 6.44%; N: 15.95%.

IR (cm^{-1}): 3645.5 (w), 3439.2 (w), 3015.4 (w), 2975.4 (w), 2934.3 (w), 2807.9 (w), 1625.0 (w), 1455.8 (w), 1427.7 (w), 1371.4 (w), 1326.6 (w), 1264.7 (w), 1205.7 (w), 1179.3 (w), 1163.9 (w), 1041.6 (s), 1010.2 (m), 975.5 (m), 815.3 (s), 699.0 (s), 655.6 (w), 626.2 (s), 585.3 (w), 523.3 (s), 505.3 (s), 452.7 (m), 419.2 (w).

6.3.2.3 Synthese von Verbindung 3 $[A^1Mn(OHMe)]_2ox \cdot 2 MeOH$

254 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) $Mn(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$, 95 mg (0.50 mmol, 0.50 eq) Kaliumoxalatmonohydrat und 2.30 g (10.0 mmol, 1.00 eq) A^1H_3 werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die farblose Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach einer Woche erhält man Verbindung **3** in Form dunkelroter Blöcke vergesellschaftet mit Kaliumperchlorat, welches nur durch mechanische Trennung entfernt werden kann. Die Ausbeute beträgt 65 mg (0.08 mmol, 17%).

CHN-Analyse: Ber.: C: 36.93%; H: 5.94%; N: 14.36%; Exp.: C: 35.10%; H: 5.68%; N: 14.37%.

IR (cm⁻¹): 3438.1 (w), 2986.3 (w), 2942.3 (w), 1633.2 (s), 1460.8 (w), 1428.6 (w), 1375.9 (w), 1350.8 (w), 1330.2 (w), 1307.7 (w), 1269.4 (w), 1212.5 (w), 1180.2 (w), 1044.1 (s), 1019.5 (m), 978.9 (w), 827.6 (s), 802.6 (s), 757.7 (w), 698.6 (m), 626.7 (m), 531.1 (s), 481.7 (m), 405.4 (w).

6.3.2.4 Synthese von Verbindung 4 [A^{1'}Mn(OHMe)]₂Bbim · 2 MeOH

51 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) Mn(ClO₄)₂·xH₂O, 35 mg (0.10 mmol, 0.50 eq) Kaliumbisbenzimidazolatdihydrat und 46 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) A¹H₃ werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die braune Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach vier Tagen erhält man Verbindung 4 in Form dunkelroter Blöcke.

6.3.2.5 Synthese von Verbindung 5 A^{1'}Mn(OH₂)BbimH · 2 MeOH

51 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) Mn(ClO₄)₂·xH₂O, 70 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) Kaliumbisbenzimidazolatdihydrat und 46 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) A¹H₃ werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die braune Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach vier Tagen erhält man Verbindung 5 in Form dunkelroter Blöcke.

6.3.2.6 Synthese von Verbindung 6 A^{1'}Mn(OHMe)BbimH · 0.5 BbimH₂ · MeOH

53 mg (0.15 mmol, 1.00 eq) Kaliumbisbenzimidazolatdihydrat und 27 mg (0.05 mmol, 0.33 eq) La(ClO₄)₃ werden in 30 mL Methanol gelöst und bei 40°C für 30 Minuten gerührt. Zu der Lösung werden 38 mg (0.15 mmol, 1.00 eq) Mn(ClO₄)₂·xH₂O und 35 mg (0.15 mmol, 1.00 eq) A¹H₃ zugegeben und für eine Stunde bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach vier Tagen erhält man Verbindung 6 in Form dunkelroter Blöcke.

6.3.2.7 Synthese von Verbindung 7 $[A^{17}Mn(OHMe)Bbim]_3MnOH \cdot 0.75 MeOH$

105 mg (0.30 mmol, 0.75 eq) Kaliumbisbenzimidazolatdihydrat und 69 mg (0.30 mmol, 0.75 eq) $A^{17}H_3$ werden in Methanol gelöst und auf 60°C erhitzt. Zu der Lösung werden 100 mg (0.40 mmol, 1.00 eq) $Mn(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ zugegeben und für eine Stunde bei 60°C gerührt. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach vier Tagen erhält man Verbindung 6 in Form dunkelroter Blöcke.

6.3.2.8 Synthese von Verbindung 8 $[Fe_7O_2(A^{17}H)_4(N_3)_8]ClO_4 \cdot x MeCN$

254 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) $Fe(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$, 325 mg (5.00 mmol, 5.00 eq) Natriumazid und 230 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) $A^{17}H_3$ werden in 30 mL Acetonitril gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die rote Lösung abfiltriert und das Filtrat mit Diethylether überschichtet. Nach einem Tag erhält man Verbindung 8 in Form roter Stäbe. Die Ausbeute beträgt 1.86 g (26.9 mmol, 70%).

CHN-Analyse: Ber.: C: 25.23%; H: 3.75%; N: 31.69%; Exp.: C: 24.87%; H: 3.68%; N: 31.37%.

μ RFA: Ber. Verhältnis Fe:Cl 7:1; gef.: 7:1

6.3.2.9 Synthese von Verbindung 9 $[(18c6)K]_2[A^{17}MnA^{17}HMn(N_3)_3] \cdot 0.96 THF$

Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre. 78 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) **I** und 53 mg (0.20 mmol, 2.00 eq) 18c6 werden in 100 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu 34 mg (0.25 mmol, 2.50 eq) Kaliumgraphit gegeben, für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Die Lösung wird zum auskristallisieren bei 4°C gelagert. Nach drei Tagen erhält man **9** in Form von dunkelbraunen Blöcken. Die Ausbeute beträgt 83 mg (0.06 mmol, 61% bezogen auf Mn).

CHN-Analyse: Ber.: C: 37.92%; H: 5.99%; N: 17.90%; Exp.: C: 37.26%; H: 5.97%; N: 15.33%.

IR bands: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3380$ (b), 2963 (m), 2940 (m), 2905 (m), 2053 (s), 1646 (m), 1457(m), 1370 (m), 1351 (m), 1284(m), 1259 (m), 1218(m), 1186 (w), 1101 (s), 1021 (s), 957 (s), 867 (w), 830 (s), 797 (s), 724 (w), 704 (w), 659 (w), 634 (w), 598 (w), 510 (s), 474 (m), 420 (w).

6.3.2.10 Synthese von Verbindung 10

$[(\text{crypt-222})\text{K}][\text{A}^{1'}\text{Mn}(\mu\text{-OMe})_3\text{MnA}^{1'}]$

Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre. 69 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) **2** und 108 mg (0.30 mmol, 3.00 eq) 222-crypt werden in 100 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu 34 mg (0.25 mmol, 2.50 eq) Kaliumgraphit gegeben, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Die erhaltene Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeeengt und bei 4°C gelagert. Man erhält **10a** nach 3 Tagen in Form von dunkelroten Nadeln. Die Ausbeute für **10a** beträgt 54 mg (0.05 mmol, 51%).

Alternativ wird die erhaltene Lösung mit Diethylether überschichtet und man erhält **10b** nach 2 Tagen in Form von dunkelroten Nadeln. Die Ausbeute für **10b** beträgt 67 mg (0.06 mmol, 60%).

6.3.2.11 Synthese von Verbindung 11

$[(\text{crypt-222})\text{Na}][\text{A}^{1'}\text{Mn}(\mu\text{-OMe})_3\text{MnA}^{1'}] \cdot 0.33 \text{ THF}$

Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre. 69 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) **2** und 87 mg (0.22 mmol, 2.20 eq) 222-crypt werden in 40 mL THF suspendiert und 0.55 mL (0.22 mmol, 2.20 eq) 0.4M Natriumnaphthalid-Lösung in THF wird zugegeben. Für eine Stunde wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Die Lösung wird mit Hexan überschichtet. Nach zwei Tagen erhält man **11** in Form von dunkelroten länglichen Plättchen. Die Ausbeute beträgt 23 mg (0.02 mmol, 20%).

CHN-Analyse: Ber.: C: 45.86%; H: 7.51%; N: 12.73%; Exp.: C: 44.86%; H: 7.27%, N: 12.89%

6.3.2.12 Synthese von Verbindung 12 [(crypt-222)K]₂{[A^{1'}MnN₃]₂ox}

Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre. 78 mg eines Gemisches aus **2** und **3** unbekannter Zusammensetzung und 108 mg (0.30 mmol) 222-crypt werden in 100 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu 34 mg (0.25 mmol, 2.50 eq) Kaliumgraphit gegeben. Für eine Stunde wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Die Lösung wird mit Diethylether überschichten. Nach vier Tagen erhält man **12** in Form von dunkelroten Blöcken.

6.3.2.13 Synthese von Verbindung 13
[(18c6)K(thf)][A^{1'}Mn(μ-N₃)₂(μ-CO₂H)MnA^{1'}]

Die Synthese erfolgt unter Schutzgasatmosphäre. 78 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) **1** und 53 mg (0.20 mmol, 2.00 eq) 18c6 werden in 100 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu 34 mg (0.25 mmol, 2.50 eq) Kaliumgraphit gegeben und unter Rühren wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten Kohlendioxid durch die Lösung geleitet. Anschließend wird abfiltriert. Die Lösung wird ein Viertel eingengt und zum auskristallisieren bei 4°C gelagert. Nach zwei Wochen erhält man **13** in Form von dunkelbraunen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 171 mg (0.16 mmol, 81%).

CHN-Analyse: Ber.: C: 39.33%; H: 5.94%; N: 18.34%; Exp.: C: 38.96%; H: 5.90%; N: 17.94%.

μRFA: Ber. Verhältnis K:Mn 1:2; gef.: 1:2

6.3.2.14 Synthese von Verbindung 14 [A^{2'}Mn(OHMe)]₂ox · 2 MeOH

51 mg (0.20 mmol, 1.00 eq) Mn(ClO₄)₂·xH₂O, 53 mg (0.15 mmol, 0.75 eq) Kaliumbisbenzimidazolatdihydrat und 35 mg (0.15 mmol, 0.75 eq) **A²H₃** werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die braune Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach 6 Tagen erhält man Verbindung **14** in Form dunkelroter Blöcke.

6.3.2.15 Synthese von Verbindung 15 $A^{2+}Mn(OH_2)BbimH \cdot MeOH$

25 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) $Mn(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$, 10 mg (0.05 mmol, 0.50 eq) Kaliumoxalatmonohydrat und 27 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) $A^{2+}H_3$ werden in 30 mL Methanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die farblose Lösung abfiltriert und das Filtrat langsam abgedampft. Nach einer Woche erhält man Verbindung **15** in Form dunkelroter Blöcke vergesellschaftet mit Kaliumperchlorat, welches nur durch mechanische Trennung entfernt werden kann.

6.3.2.16 Synthese von Verbindung 16 $[C^1Mn]_2[Mn(OH_2)_6]$

32 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) C^1H_3 , 20 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat und 9 mg (0.10 mmol, 1.00 eq) Natriumdicyanamid werden in 10 mL Ethanol eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und das erhaltene Filtrat langsam abgedampft. Nach vier Wochen erhält man **16** in Form von farblosen Blöcken. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt, da die farblosen Blöcke nicht von farblosen Verunreinigungen zu unterscheiden sind.

7. Anhang

7.1 Kristallstrukturanalyse

Die Untersuchung der Kristallstrukturen erfolgte durch Röntgen-Beugungsexperimente an Einkristallen an einem IPDS 2 / IPDS 2T der Firma STOE oder einem D8 Quest der Firma Bruker. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung und nachgeschaltetem Graphit-Monochromator benutzt. Die Mo-K α -Strahlung hatte eine Wellenlänge λ von 0.71073 Å. Nach erfolgreicher Messung schloss sich eine Kristallstrukturanalyse an, die wie folgt durchgeführt wurde:

- Bestimmung der Zellkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter aus bis zu 2000 Reflexen bei verschiedenen Winkeln Φ
- Bestimmung der Reflexintensität durch Integration des Reflexprofils
- Datenreduktion: Skalierung der berechneten F-Werte zu den zugehörigen Reflexen. Hierbei wurde die Reflexintensität mittels Lorentz-Faktor- und Polarisations- Korrektur konvertiert
- Lösung der Kristallstruktur unter Verwendung der Software SHELXT^[104]
 - Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen
 - Optimierung der Atomparameter gegen F_0^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter. Hierbei wurde folgende Gewichtsfunktion verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP$$

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Verwendung der Kombination F_0 und F_c wurde von *Wilson* ermittelt.

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{|F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_0^2}}$$

Der Gütewert wird auf Grundlage von F_0 wie folgt berechnet:

$$GoF = S = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

Nach der von DEBYE und WALLER formulierten Theorie^[105,106] erfolgt die Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors f_0 mittels eines temperaturabhängigen Faktors:

$$f = f_0 e^{-8\pi^2 U \frac{\sin \theta}{\lambda}}$$

U beschreibt hierbei den isotropen Auslenkungsparameter. Dieser steht mit der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene in folgender Beziehung:

$$U = u^2$$

Multipliziert man den isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$, so erhält man den sogenannten Debye-Waller-Faktor B . Für die Atome ist es realistischer anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten U_{ij} eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben. Für B und die Komponente U_{ij} des Schwingungstensors gelten mit

$$T = -\ln \frac{f}{f_0}$$

folgender Zusammenhang:

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Somit ermittelt sich der Koeffizient U_{eq} aus den Koeffizienten U_{ij}

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

mit

| | | |
|----------------|----------------------------|---|
| m_i, m_j | Miller-Indizes | $m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$ |
| a_i, a_j | Gitterkonstanten | $a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$ |
| a_i^*, a_j^* | reziproke Gitterkonstanten | $a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$ |

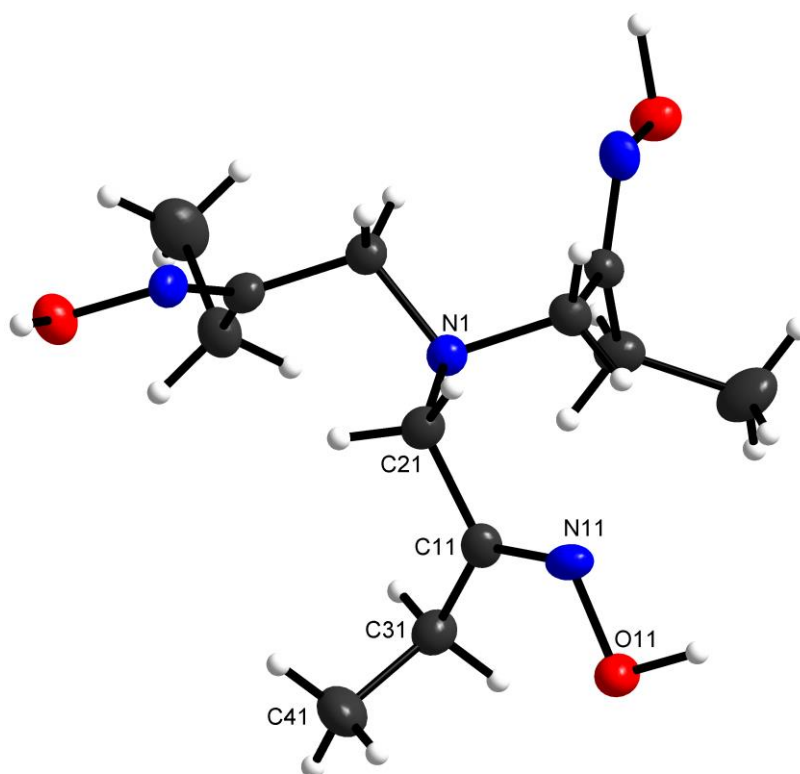
Die in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND Version 4.3.2^[107] erstellt. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch mich. Eine letzte Begutachtung des Großteils der Strukturlösungen erfolgte durch M. Hołyńska.

7.2 Kristallstrukturen

7.2.1 Ligand A^2H_3

Allgemeine Informationen zur Verbindung A^2H_3 .

| | |
|---|----------------------|
| Summenformel | $C_{12}H_{24}N_4O_3$ |
| Molare Masse [$g\ mol^{-1}$] | 272.35 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Kubisch |
| Raumgruppe | $P2_13$ |
| Zelldimension a [\AA] | 11.8205(8) |
| V [\AA^3] | 1651.6(3) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [$g\ cm^{-3}$] | 1.095 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 0.08 |
| Messbereich θ [$^\circ$] | 2.44 – 26.93 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 8191 / 1177 |
| R_{int} | 0.1017 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.9828 / 0.9881 |
| Daten / Restraints / Parameter | 63 / 0 / 1177 |
| GoF on F^2 | 0.710 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.031 |
| wR_2 (all data) | 0.096 |
| Min. / max. Restelektronendichte [$e\ \text{\AA}^{-3}$] | -0.09 / 0.13 |

Abbildung 51 Labeling der asymmetrischen Einheit in A^2H_3 .Tabelle 2 Bindungslängen in A^2H_3 .

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|-----------|-------------------|-----------|
| N1—C21 ⁱ | 1.475 (3) | N11—C11 | 1.294 (3) |
| N1—C21 ⁱⁱ | 1.475 (3) | O11—H11 | 1.11 (4) |
| N1—C21 | 1.475 (3) | C31—C41 | 1.528 (4) |
| C21—C11 | 1.501 (3) | C31—C11 | 1.487 (3) |
| N11—O11 | 1.400 (3) | | |

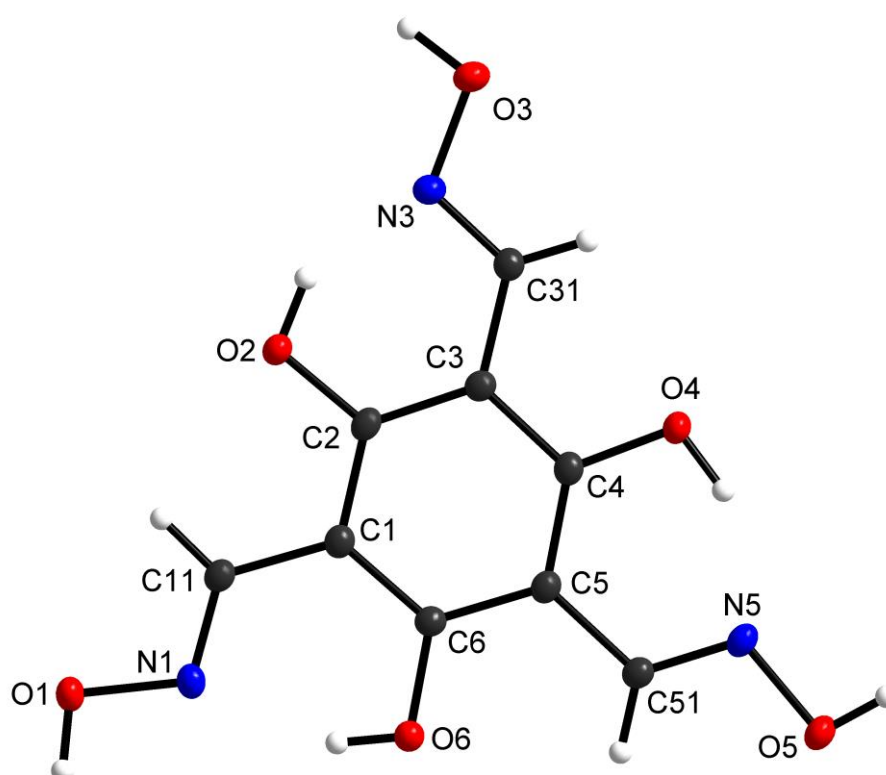
Symmetry codes: (i) y, z, x ; (ii) z, x, y .Tabelle 3 Wasserstoffbrückenbindung in A^2H_3 .

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-------------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| O11—H11 \cdots N11 ⁱⁱⁱ | 1.11 (4) | 1.74 (4) | 2.794 (3) | 156 (3) |

Symmetry code: (iii) $-z-1/2, -x-1, y+1/2$.

7.2.2 Ligand B¹H₆Allgemeine Informationen zur Verbindung B¹H₆.

| | |
|---|---|
| Summenformel | C ₉ H ₉ N ₃ O ₆ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 255.19 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 10.630(3), 4.465(3), 20.961(4) |
| β [°] | 104.80(3) |
| V [Å ³] | 961.9(7) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.762 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.15 |
| Messbereich θ [°] | 1.98 – 26.74 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 10716 / 2054 |
| R _{int} | 0.0366 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.980 / 0.988 |
| Daten / Restraints / Parameter | 2054 / 0 / 181 |
| GoF on F ² | 1.00 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.032 |
| wR ₂ (all data) | 0.078 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.22 / 0.26 |

Abbildung 52 Labeling der asymmetrischen Einheit in B¹H₆.Tabelle 4 Bindungslängen in B¹H₆.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| O2—C2 | 1.3498 (17) | O1—H1 | 0.91 (2) |
| O2—H2 | 0.89 (2) | N5—C51 | 1.2733 (19) |
| O3—N3 | 1.4024 (18) | N3—C31 | 1.272 (2) |
| O3—H3 | 0.95 (2) | C6—C5 | 1.402 (2) |
| O4—C4 | 1.3445 (17) | C6—C1 | 1.408 (2) |
| O4—H4 | 0.91 (2) | C2—C1 | 1.401 (2) |
| O6—C6 | 1.3607 (19) | C2—C3 | 1.402 (2) |
| O6—H6 | 0.844 (19) | C3—C4 | 1.408 (2) |
| O5—N5 | 1.4049 (17) | C3—C31 | 1.453 (2) |
| O5—H5 | 0.91 (2) | C4—C5 | 1.403 (2) |
| N1—C11 | 1.277 (2) | C11—C1 | 1.449 (2) |
| N1—O1 | 1.4192 (16) | C51—C5 | 1.466 (2) |

Tabelle 5 Wasserstoffbrückenbindungen in B¹H₆.

| <i>D</i> —H... <i>A</i> | <i>D</i> —H | H... <i>A</i> | <i>D</i> ... <i>A</i> | <i>D</i> —H... <i>A</i> |
|----------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| O2—H2...O2 ⁱ | 0.89 (2) | 2.62 (2) | 3.2376 (19) | 126.8 (15) |
| O2—H2...N3 | 0.89 (2) | 1.78 (2) | 2.5758 (19) | 147.7 (18) |
| O3—H3...O2 ⁱ | 0.95 (2) | 2.64 (2) | 3.1974 (16) | 118.2 (15) |
| O3—H3...O1 ⁱⁱ | 0.95 (2) | 2.03 (2) | 2.8626 (18) | 145.7 (17) |
| O4—H4...N5 | 0.91 (2) | 1.76 (2) | 2.5968 (19) | 150.2 (18) |
| O6—H6...N1 | 0.844 (19) | 1.840 (19) | 2.6150 (16) | 151.9 (19) |
| O5—H5...O1 ⁱⁱⁱ | 0.91 (2) | 1.94 (2) | 2.8567 (19) | 176 (2) |
| O1—H1...O6 ^{iv} | 0.91 (2) | 1.84 (2) | 2.7348 (18) | 169.9 (19) |
| C51—H51...O5 ^v | 0.95 | 2.50 | 3.424 (2) | 165 |
| C31—H31...O4 ^{vi} | 0.95 | 2.46 | 3.278 (2) | 145 |

Symmetry codes: (i) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, y+3/2, -z+3/2$; (iii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (v) $-x+2, -y, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$.

7.2.3 Verbindung 1

Allgemeine Informationen zur Verbindung **A**¹⁴H₄NO₃.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₉ H ₁₉ N ₅ O ₆ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 293.29 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 15.368(2), 5.6025(10), 14.228(2) |
| V [Å ³] | 1224.9(3) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.590 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.13 |
| Messbereich θ [°] | 2.65 – 26.72 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 8784 / 2429 |
| R _{int} | 0.1006 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.9778 / 0.9962 |
| Daten / Restraints / Parameter | 2429 / 1 / 191 |
| GoF on F ² | 1.04 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.046 |
| wR ₂ (all data) | 0.191 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.24 / 0.31 |

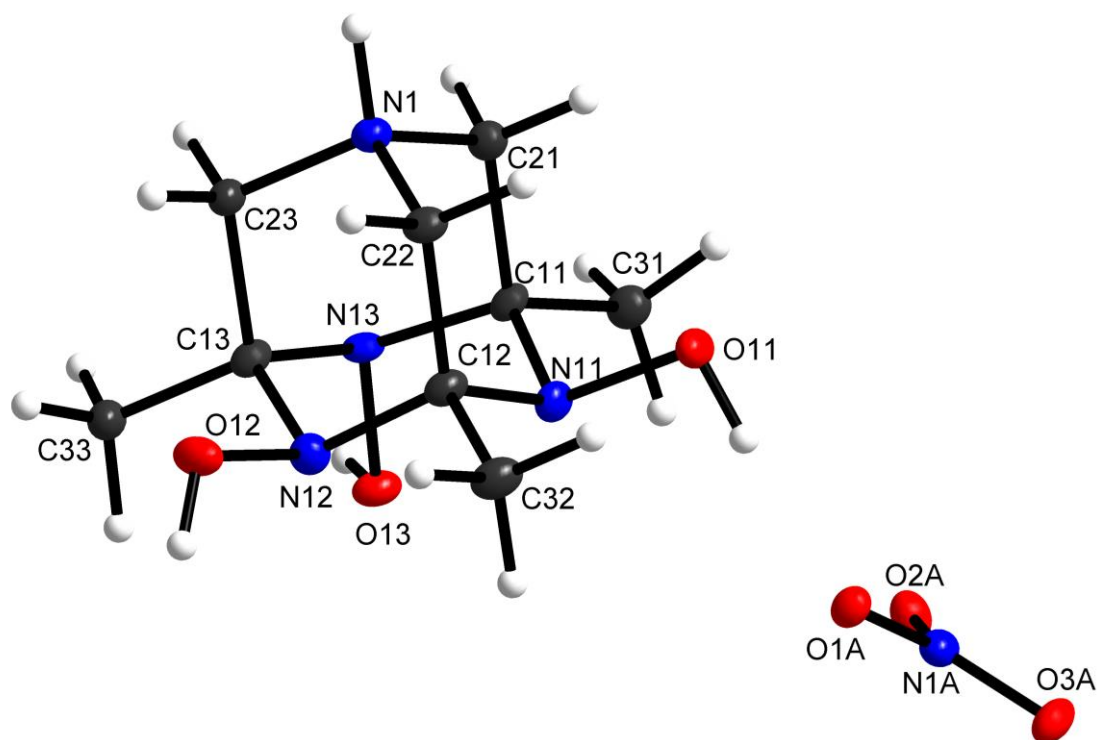


Abbildung 53 Labeling der asymmetrischen Einheit in 1.

Tabelle 6 Bindungslängen in 1.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O1A—N1A | 1.263 (7) | N11—C11 | 1.484 (7) |
| O13—H13 | 0.92 (9) | N12—C12 | 1.469 (8) |
| O13—N13 | 1.427 (6) | N12—C13 | 1.484 (7) |
| O2A—N1A | 1.226 (7) | N1—C21 | 1.481 (8) |
| O3A—N1A | 1.239 (7) | N1—C22 | 1.488 (7) |
| O12—H12 | 0.91(9) | N1—C23 | 1.481 (7) |
| O12—N12 | 1.412 (7) | C12—C22 | 1.523 (8) |
| O11—H11 | 0.91 (9) | C12—C32 | 1.508 (8) |
| O11—N11 | 1.422 (6) | C21—C11 | 1.515 (8) |
| N13—C13 | 1.449 (9) | C23—C13 | 1.525 (8) |
| N13—C11 | 1.451 (8) | C31—C11 | 1.503 (9) |
| N11—C12 | 1.469 (8) | C13—C33 | 1.496 (8) |

Tabelle 7 Wasserstoffbrückenbindungen in 1.

| <i>D</i> —H··· <i>A</i> | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
|-----------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| O13—H13···O1A ⁱ | 0.92 (9) | 1.82 (9) | 2.734 (6) | 173 (8) |
| O12—H12···O3A ⁱⁱ | 0.84 | 1.91 | 2.738 (6) | 166 |
| O11—H11···O1A | 0.91 (9) | 1.82 (9) | 2.716 (6) | 169 (8) |

Symmetry codes: (i) $x-1/2, -y-1/2, z$; (ii) $-x-1, -y, z-1/2$.

7.2.4 Verbindung 2

Allgemeine Informationen zur Verbindung 2.

| | |
|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ |
| Molare Masse [g mol^{-1}] | 690.53 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [\AA] | 10.545(2), 13.343(3), 20.370(4) |
| V [\AA^3] | 2866.1(10) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm^{-3}] | 1.600 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 0.95 |
| Messbereich θ [$^\circ$] | 2.00 – 26.73 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 36478 / 3042 |
| R_{int} | 0.1270 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerical |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.812 / 0.922 |
| Daten / Restraints / Parameter | 3042 / 0 / 195 |
| GoF on F^2 | 1.00 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.030 |
| wR_2 (all data) | 0.065 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | -0.28 / 0.36 |

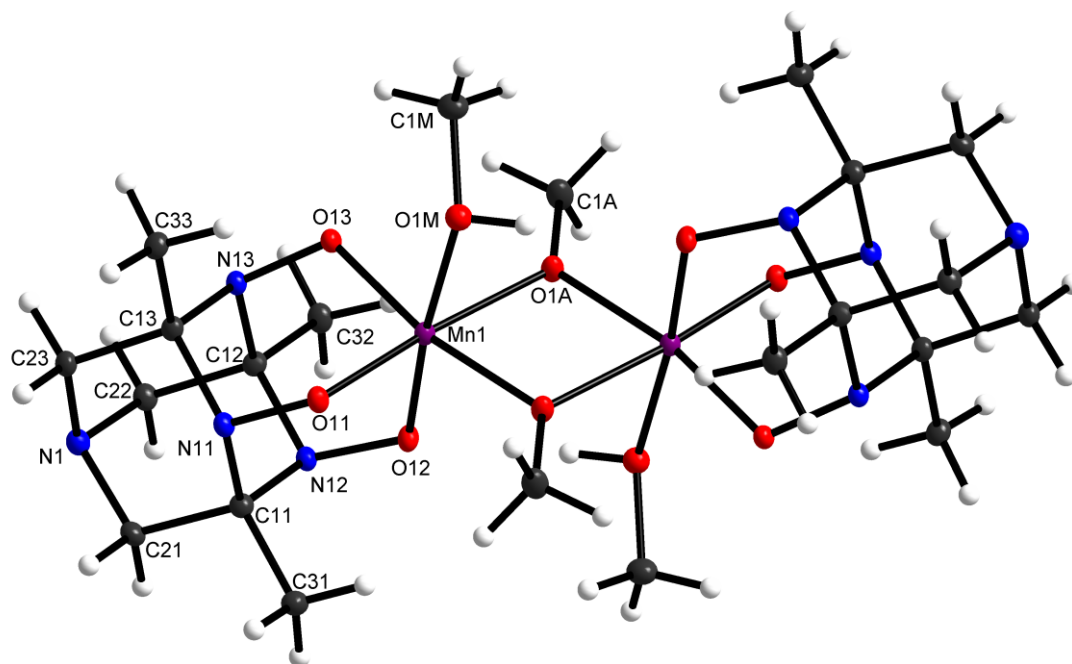


Abbildung 54 Labeling der asymmetrischen Einheit in 2.

Tabelle 8 Bindungslängen in 2.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|-------------|-------------------|-----------|
| Mn1—O13 | 1.8702 (12) | N12—C11 | 1.488 (2) |
| Mn1—O11 | 1.8801 (13) | N13—C13 | 1.494 (2) |
| Mn1—O12 | 1.9375 (13) | N13—C12 | 1.495 (2) |
| Mn1—O1A ⁱ | 1.9816 (13) | N11—C13 | 1.492 (2) |
| Mn1—O1A | 2.0047 (13) | N11—C11 | 1.494 (2) |
| Mn1—O1M | 2.2387 (14) | N1—C21 | 1.457 (2) |
| Mn1—Mn1 ⁱ | 3.0999 (7) | N1—C22 | 1.462 (2) |
| O12—N12 | 1.3694 (19) | N1—C23 | 1.467 (2) |
| O11—N11 | 1.3883 (19) | C11—C31 | 1.515 (3) |
| O13—N13 | 1.3881 (18) | C11—C21 | 1.539 (3) |
| O1M—C1M | 1.431 (2) | C22—C12 | 1.532 (2) |
| O1A—C1A | 1.416 (2) | C13—C33 | 1.517 (3) |
| O1A—Mn1 ⁱ | 1.9816 (13) | C13—C23 | 1.531 (2) |
| N12—C12 | 1.487 (2) | C12—C32 | 1.507 (3) |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

7.2.5 Verbindung 3

Allgemeine Informationen zur Verbindung 3.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₂₄ H ₄₆ Mn ₂ N ₈ O ₁₄ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 780.57 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 7.679(3), 14.837(4), 14.023(4) |
| β [°] | 93.04(4) |
| V [Å ³] | 1595.4(5) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 2 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.625 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.87 |
| Messbereich θ [°] | 2.00 – 26.73 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 19133 / 3380 |
| R _{int} | 0.037 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.882 / 0.966 |
| Daten / Restraints / Parameter | 3380 / 0 / 226 |
| GoF on F ² | 1.12 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.038 |
| wR ₂ (all data) | 0.105 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.56 / 0.85 |

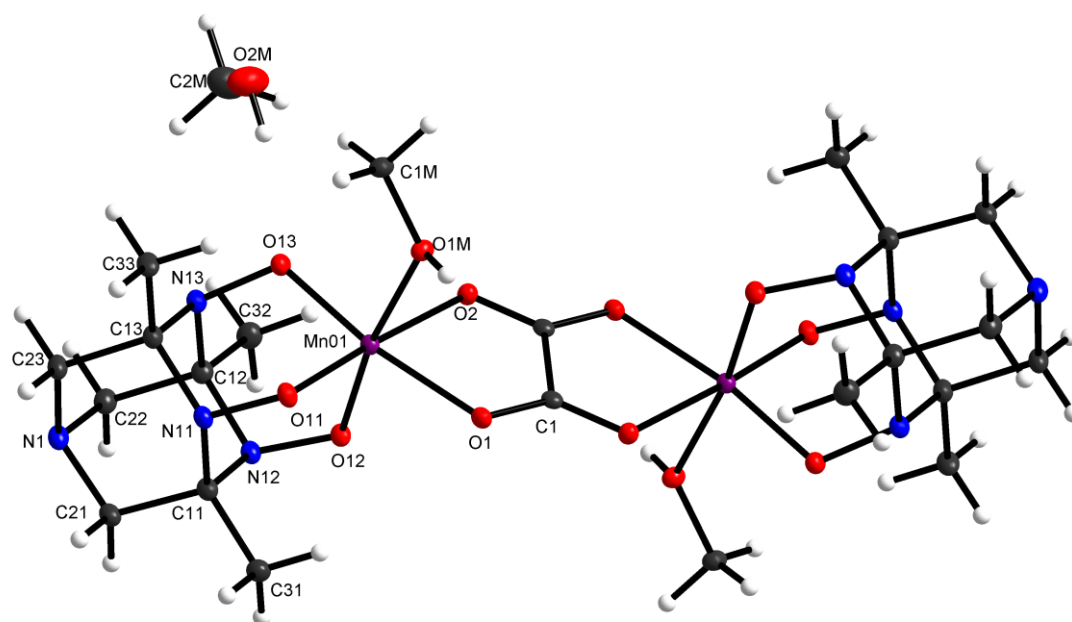


Abbildung 55 Labeling der asymmetrischen Einheit in 3.

Tabelle 9 Bindungslängen in 3.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|-------------|--------------------|-----------|
| Mn01—O2 ⁱ | 2.1059 (18) | N12—C11 | 1.479 (3) |
| Mn01—O1 | 2.0667 (17) | N12—C12 | 1.485 (3) |
| Mn01—O1M | 2.1097 (18) | N13—C13 | 1.486 (3) |
| Mn01—O12 | 1.9004 (17) | N13—C12 | 1.494 (3) |
| Mn01—O13 | 1.8854 (17) | N1—C22 | 1.475 (4) |
| Mn01—O11 | 1.9028 (18) | N1—C23 | 1.477 (3) |
| O2—Mn01 ⁱ | 2.1059 (18) | N1—C21 | 1.469 (3) |
| O2—C1 | 1.243 (3) | C1—C1 ⁱ | 1.556 (5) |
| O1—C1 | 1.257 (3) | C13—C23 | 1.527 (3) |
| O1M—H1M | 0.79 (4) | C13—C33 | 1.517 (3) |
| O1M—C1M | 1.439 (3) | C11—C21 | 1.530 (3) |
| O12—N12 | 1.364 (3) | C11—C31 | 1.515 (4) |
| O13—N13 | 1.382 (3) | C22—C12 | 1.530 (4) |
| O11—N11 | 1.368 (3) | C12—C32 | 1.507 (4) |
| N11—C13 | 1.486 (3) | O2M—C2M | 1.399 (4) |
| N11—C11 | 1.489 (3) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tabelle 10 Wasserstoffbrückenbindungen in 3.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-----------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| O1M—H1M \cdots N1 ⁱⁱ | 0.84 | 1.85 | 2.683 (3) | 170 |
| O2M—H2M \cdots O11 | 0.84 | 1.96 | 2.779 (3) | 164 |

Symmetry codes: (ii) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

7.2.6 Verbindung 4

Allgemeine Informationen zur Verbindung 4.

| | |
|--|---|
| Summenformel | C ₃₆ H ₅₄ Mn ₂ N ₁₂ O ₁₀ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 924.79 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 8.137(3), 9.722(3), 13.206(4) |
| α , β , γ [°] | 82.14(3), 80.27(3), 76.66(3) |
| V [Å ³] | 996.7(6) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.541 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.71 |
| Messbereich θ [°] | 1.57 – 26.79 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 14957 / 4230 |
| R _{int} | 0.060 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.788 / 0.924 |
| Daten / Restraints / Parameter | 4230 / 0 / 280 |
| GoF on F ² | 1.08 |
| R ₁ [$ I > 2\sigma(I)$] | 0.033 |
| wR ₂ (all data) | 0.010 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.61 / 0.27 |

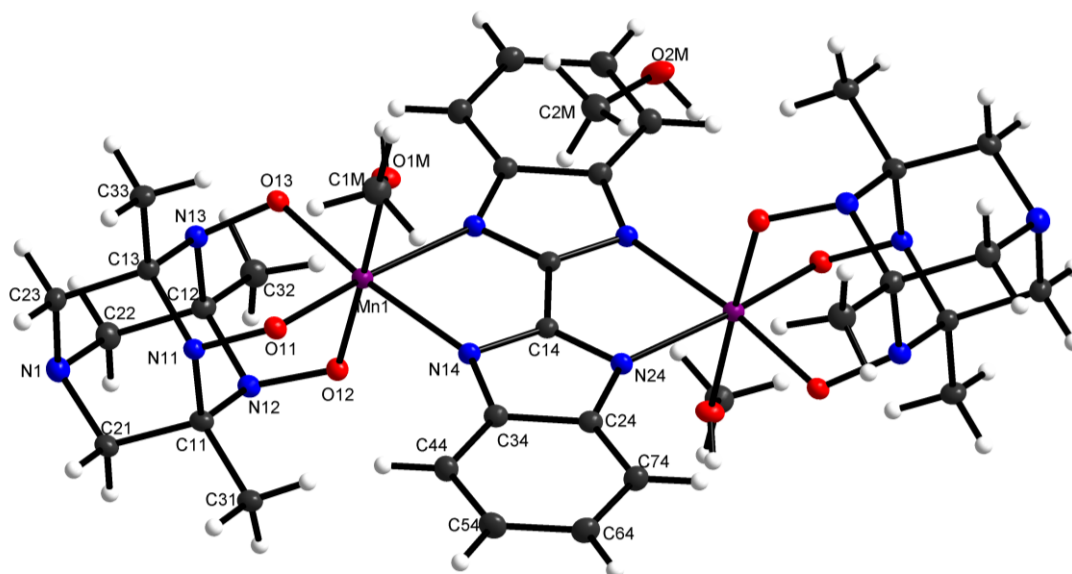


Abbildung 56 Labeling der asymmetrischen Einheit in 4.

Tabelle 11 Bindungslängen in 4.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|-------------|----------------------|-----------|
| C74—C64 | 1.388 (3) | N13—C13 | 1.488 (2) |
| C74—C24 | 1.390 (3) | N13—C12 | 1.489 (2) |
| C64—C54 | 1.396 (3) | N12—C12 | 1.482 (2) |
| O2M—C2M | 1.404 (3) | N12—C11 | 1.483 (2) |
| Mn1—O13 | 1.9007 (15) | C11—N11 | 1.486 (2) |
| Mn1—O11 | 1.9077 (14) | C11—C31 | 1.512 (3) |
| Mn1—O12 | 1.9322 (14) | C11—C21 | 1.536 (3) |
| Mn1—O1M | 2.1238 (15) | N11—C13 | 1.486 (2) |
| Mn1—N14 | 2.1630 (18) | N1—C23 | 1.456 (3) |
| Mn1—N24 ⁱ | 2.1635 (16) | N1—C21 | 1.463 (3) |
| O12—N12 | 1.374 (2) | N1—C22 | 1.467 (3) |
| O13—N13 | 1.372 (2) | C13—C33 | 1.509 (3) |
| O1M—C1M | 1.427 (2) | C13—C23 | 1.527 (3) |
| O1M—H1M | 0.75 (3) | C14—C14 ⁱ | 1.441 (3) |
| O11—N11 | 1.374 (2) | C22—C12 | 1.537 (3) |
| N14—C14 | 1.334 (2) | C24—C34 | 1.421 (3) |
| N14—C34 | 1.388 (2) | C12—C32 | 1.509 (3) |
| N24—C14 | 1.324 (2) | C44—C54 | 1.379 (3) |
| N24—C24 | 1.392 (2) | C44—C34 | 1.400 (3) |
| N24—Mn1 ⁱ | 2.1635 (16) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Tabelle 12 Wasserstoffbrückenbindungen in 4.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| $O2M-H2M\cdots O12^i$ | 0.84 | 1.90 | 2.724 (2) | 166 |
| $O1M-H1M\cdots O2M^{ii}$ | 0.75 (3) | 1.85 (3) | 2.603 (2) | 172 (4) |
| $O2M-H2M\cdots N12^i$ | 0.84 | 2.66 | 3.454 (3) | 158 |

Symmetry codes (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+2, -y, -z+1$.

7.2.7 Verbindung 5

Allgemeine Informationen zur Verbindung 5.

| | |
|---|---|
| Summenformel | C ₂₅ H ₃₄ MnN ₈ O ₆ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 597.54 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å] | 15.867(3), 15.255(3), 26.282(4) |
| β [°] | 123.11(3) |
| <i>V</i> [Å ³] | 5329(2) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i> | 8 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.490 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.55 |
| Messbereich θ [°] | 1.53 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 26872 / 9348 |
| <i>R</i> _{int} | 0.109 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.928 / 0.977 |
| Daten / Restraints / Parameter | 9348 / 6 / 735 |
| GoF on <i>F</i> ² | 1.02 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0.076 |
| w <i>R</i> ₂ (all data) | 0.174 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.64 / 1.65 |

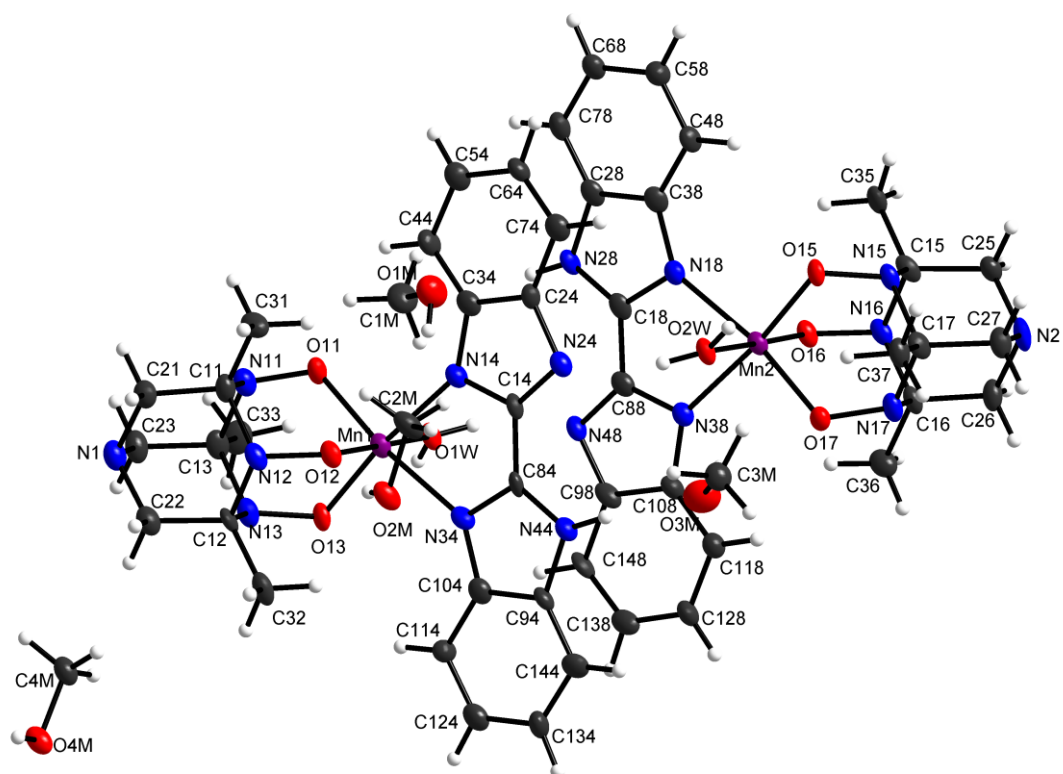


Abbildung 57 Labeling der asymmetrischen Einheit in 5.

Tabelle 13 Bindungslängen in 5.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|------------|-------------------|-----------|
| Mn1—O13 | 1.881 (5) | Mn2—O16 | 1.916 (5) |
| Mn1—O11 | 1.901 (5) | Mn2—N38 | 2.085 (6) |
| Mn1—O12 | 1.906 (5) | Mn2—O2W | 2.096 (4) |
| Mn1—O1W | 2.084 (5) | Mn2—N18 | 2.158 (6) |
| Mn1—N14 | 2.086 (6) | O15—N15 | 1.389 (7) |
| Mn1—N34 | 2.158 (6) | O17—N17 | 1.378 (8) |
| O11—N11 | 1.373 (8) | O16—N16 | 1.380 (8) |
| O12—N12 | 1.397 (8) | N38—C88 | 1.381 (9) |
| O13—N13 | 1.387 (7) | N38—C108 | 1.396 (8) |
| N34—C84 | 1.335 (9) | N48—C88 | 1.335 (9) |
| N34—C104 | 1.398 (9) | N48—C98 | 1.396 (9) |
| N44—C84 | 1.348 (9) | N18—C18 | 1.335 (9) |
| N44—C94 | 1.400 (9) | N18—C38 | 1.404 (9) |
| N24—C14 | 1.312 (9) | N28—C18 | 1.343 (9) |
| N24—C24 | 1.400 (9) | N28—C28 | 1.400 (9) |
| N14—C14 | 1.360 (9) | N15—C15 | 1.470 (8) |
| N14—C34 | 1.392 (9) | N15—C17 | 1.493 (9) |
| N1—C22 | 1.471 (10) | N17—C17 | 1.487 (9) |

| | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| N1—C23 | 1.475 (10) | N17—C16 | 1.492 (9) |
| N1—C21 | 1.477 (10) | N16—C16 | 1.489 (10) |
| N12—C11 | 1.489 (9) | N16—C15 | 1.503 (9) |
| N12—C12 | 1.490 (9) | N2—C25 | 1.451 (9) |
| N13—C13 | 1.498 (9) | N2—C27 | 1.466 (10) |
| N13—C12 | 1.503 (9) | N2—C26 | 1.471 (10) |
| N11—C13 | 1.490 (9) | C16—C26 | 1.492 (11) |
| N11—C11 | 1.513 (9) | C16—C36 | 1.539 (10) |
| C144—C134 | 1.386 (11) | C18—C88 | 1.448 (10) |
| C144—C94 | 1.396 (10) | C15—C35 | 1.523 (10) |
| C14—C84 | 1.458 (10) | C15—C25 | 1.547 (11) |
| C94—C104 | 1.395 (10) | C138—C128 | 1.376 (11) |
| C24—C34 | 1.385 (10) | C138—C148 | 1.389 (11) |
| C24—C74 | 1.425 (10) | C38—C28 | 1.377 (11) |
| C34—C44 | 1.409 (10) | C38—C48 | 1.405 (10) |
| C21—C11 | 1.504 (11) | C28—C78 | 1.399 (11) |
| C13—C33 | 1.504 (10) | C27—C17 | 1.527 (11) |
| C13—C23 | 1.520 (11) | C98—C108 | 1.404 (10) |
| C11—C31 | 1.500 (11) | C98—C148 | 1.430 (10) |
| C104—C114 | 1.412 (10) | C37—C17 | 1.512 (10) |
| C12—C22 | 1.507 (11) | C118—C108 | 1.391 (10) |
| C12—C32 | 1.532 (10) | C118—C128 | 1.396 (10) |
| C114—C124 | 1.381 (10) | C68—C78 | 1.380 (10) |
| C64—C74 | 1.367 (10) | C68—C58 | 1.401 (11) |
| C64—C54 | 1.385 (11) | C58—C48 | 1.380 (10) |
| C134—C124 | 1.390 (11) | O4M—C4M | 1.437 (9) |
| C54—C44 | 1.384 (10) | O2M—C2M | 1.457 (9) |
| Mn2—O15 | 1.871 (5) | O3M—C3M | 1.377 (9) |
| Mn2—O17 | 1.893 (5) | O1M—C1M | 1.345 (10) |

Tabelle 14 Wasserstoffbrückenbindungen in 5.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--------------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| N44—H44 \cdots O3M | 0.88 | 1.93 | 2.795 (10) | 166 |
| N28—H28 \cdots O1M | 0.88 | 1.97 | 2.823 (9) | 164 |
| O4M—H4M \cdots O16 ⁱ | 0.84 | 1.94 | 2.726 (7) | 156 |
| O2M—H2M \cdots O12 | 0.84 | 1.82 | 2.637 (7) | 163 |
| O3M—H3M \cdots O2W | 0.84 | 2.19 | 2.844 (8) | 134 |
| O1M—H1M \cdots O1W | 0.84 | 2.03 | 2.844 (8) | 163 |
| O2W—H2W2 \cdots N24 | 0.84 | 1.90 | 2.710 (8) | 162 |
| O2W—H2W1 \cdots O4M ⁱⁱ | 0.84 | 1.89 | 2.671 (7) | 154 |
| O1W—H1W2 \cdots N48 | 0.84 | 1.95 | 2.707 (8) | 149 |
| O1W—H1W1 \cdots O2M ⁱⁱⁱ | 0.84 | 1.80 | 2.631 (7) | 170 |

Symmetry codes: (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$.

7.2.8 Verbindung 6

Allgemeine Informationen zur Verbindung 6.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₂₄ H ₃₇ MnN ₁₀ O ₅ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 696.65 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 21.621(4), 7.985(3), 19.076(4) |
| β [°] | 107.51(3) |
| V [Å ³] | 3140.8(16) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.473 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.48 |
| Messbereich θ [°] | 1.98 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 14571 / 5551 |
| R _{int} | 0.057 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.856 / 0.924 |
| Daten / Restraints / Parameter | 5551 / 7 / 457 |
| GoF on F ² | 0.98 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.044 |
| wR ₂ (all data) | 0.093 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.47 / 0.52 |

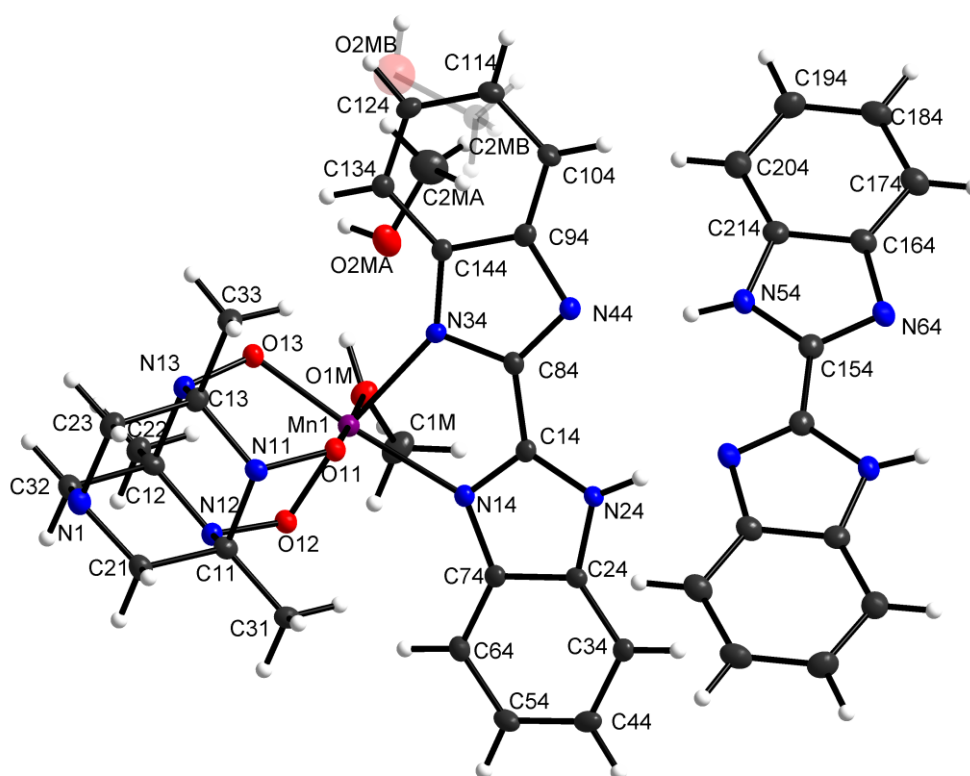


Abbildung 58 Labeling der asymmetrischen Einheit in 6.

Tabelle 15 Bindungslängen in 6.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Mn1—O13 | 1.900 (2) | C94—C104 | 1.396 (4) |
| Mn1—O11 | 1.935 (2) | C21—C11 | 1.535 (4) |
| Mn1—O12 | 1.899 (2) | C31—C11 | 1.507 (4) |
| Mn1—O1M | 2.137 (2) | C23—C13 | 1.542 (4) |
| Mn1—N34 | 2.107 (2) | C144—C134 | 1.398 (4) |
| Mn1—N14 | 2.173 (2) | C32—C12 | 1.540 (4) |
| O13—N13 | 1.366 (3) | C114—C104 | 1.373 (5) |
| O11—N11 | 1.376 (3) | C74—C24 | 1.410 (4) |
| O12—N12 | 1.381 (3) | C74—C64 | 1.397 (4) |
| O1M—C1M | 1.409 (4) | C24—C34 | 1.385 (4) |
| N1—C21 | 1.461 (4) | C13—C33 | 1.519 (4) |
| N1—C23 | 1.458 (4) | C12—C22 | 1.508 (4) |
| N1—C32 | 1.461 (4) | C64—C54 | 1.378 (5) |
| N44—C84 | 1.338 (3) | C44—C54 | 1.406 (4) |
| N44—C94 | 1.386 (4) | C44—C34 | 1.383 (5) |
| N34—C84 | 1.359 (4) | N64—C154 | 1.320 (4) |
| N34—C144 | 1.377 (4) | N64—C164 | 1.392 (4) |
| N14—C74 | 1.382 (4) | N54—H54A | 0.8800 |

| | | | |
|-----------|-----------|------------------------|------------|
| N14—C14 | 1.334 (4) | N54—C154 | 1.368 (4) |
| N24—C24 | 1.383 (4) | N54—C214 | 1.377 (4) |
| N24—C14 | 1.345 (4) | C184—H184 | 0.9500 |
| N11—C13 | 1.493 (4) | C184—C194 | 1.401 (5) |
| N11—C11 | 1.483 (4) | C184—C174 | 1.382 (5) |
| N12—C11 | 1.492 (4) | C154—C154 ⁱ | 1.454 (6) |
| N12—C12 | 1.493 (4) | C214—C164 | 1.412 (4) |
| N13—C13 | 1.484 (4) | C214—C204 | 1.395 (5) |
| N13—C12 | 1.489 (4) | C164—C174 | 1.395 (4) |
| C124—C114 | 1.410 (4) | C194—C204 | 1.378 (5) |
| C124—C134 | 1.368 (5) | O2MA—C2MA | 1.461 (5) |
| C84—C14 | 1.438 (4) | O2MB—C2MB | 1.480 (19) |
| C94—C144 | 1.414 (4) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z$.

Tabelle 16 Wasserstoffbrückenbindungen in 6.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-----------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| O6—H6 \cdots O1M | 0.95 | 1.86 | 2.674 (4) | 143 |
| N25—H25 \cdots N20 ⁱ | 0.88 | 1.92 | 2.774 (4) | 163 |
| N21—H21 \cdots N6 | 0.88 | 1.95 | 2.811 (3) | 165 |
| O1M—H1M \cdots O3 ⁱⁱ | 0.84 | 1.98 | 2.807 (4) | 166 |

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $x, y+1, z$.

7.2.9 Verbindung 7

Allgemeine Informationen zur Verbindung 7.

| | |
|--|--------------------------------------|
| Summenformel | $C_{72.75}H_{85}Mn_4N_{24}O_{13.75}$ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 1735.40 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ |
| Zelldimensionen a, c [Å] | 24.306(4), 24.219(4) |
| V [Å ³] | 12391(5) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 6 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.395 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.67 |
| Messbereich θ [°] | 1.28 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 11713 / 4861 |
| R_{int} | 0.113 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.947 / 0.980 |
| Daten / Restraints / Parameter | 4861 / 2 / 350 |
| GoF on F^2 | 1.02 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.070 |
| wR_2 (all data) | 0.165 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.37 / 0.94 |

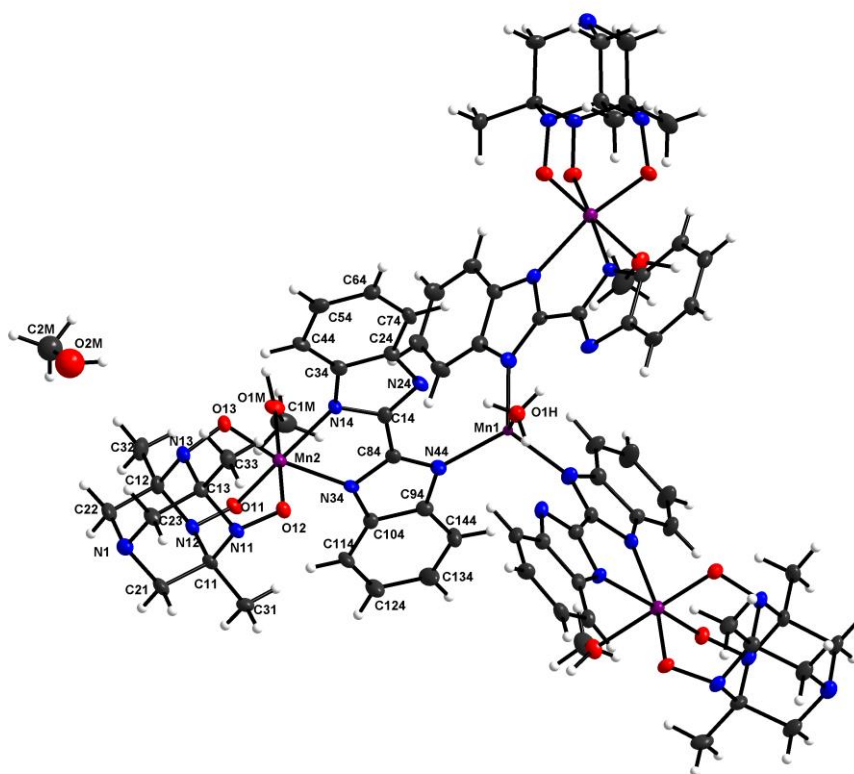


Abbildung 59 Labeling der asymmetrischen Einheit in 7.

Tabelle 17 Bindungslängen in 7.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-----------------------|------------|-------------------|------------|
| Mn1—O1H | 1.998 (10) | C94—C104 | 1.427 (10) |
| Mn1—N44 ⁱ | 2.010 (6) | C104—C114 | 1.360 (10) |
| Mn1—N44 ⁱⁱ | 2.010 (6) | C114—C124 | 1.406 (11) |
| Mn1—N44 | 2.010 (6) | C124—C134 | 1.423 (11) |
| Mn2—O13 | 1.892 (5) | C134—C144 | 1.390 (12) |
| Mn2—O11 | 1.903 (5) | N1—C23 | 1.426 (10) |
| Mn2—O12 | 1.938 (5) | N1—C21 | 1.480 (10) |
| Mn2—N14 | 2.147 (6) | N1—C22 | 1.511 (11) |
| Mn2—N34 | 2.151 (6) | N11—O12 | 1.377 (7) |
| Mn2—O1M | 2.164 (5) | N11—C13 | 1.479 (9) |
| N14—C14 | 1.359 (8) | N11—C11 | 1.515 (10) |
| N14—C34 | 1.364 (9) | N12—O11 | 1.388 (7) |
| N24—C14 | 1.345 (9) | N12—C11 | 1.490 (10) |
| N24—C24 | 1.352 (9) | N12—C12 | 1.490 (10) |
| N34—C84 | 1.353 (9) | N13—O13 | 1.402 (7) |
| N34—C104 | 1.358 (9) | N13—C13 | 1.467 (9) |
| N44—C94 | 1.347 (9) | N13—C12 | 1.536 (10) |
| N44—C84 | 1.366 (9) | C11—C31 | 1.534 (10) |

| | | | |
|----------|------------|---------|------------|
| C14—C84 | 1.474 (11) | C11—C21 | 1.538 (9) |
| C24—C74 | 1.386 (11) | C12—C32 | 1.527 (11) |
| C24—C34 | 1.400 (10) | C12—C22 | 1.547 (11) |
| C34—C44 | 1.359 (10) | C13—C33 | 1.468 (10) |
| C44—C54 | 1.423 (11) | C13—C23 | 1.522 (10) |
| C54—C64 | 1.394 (11) | O1M—C1M | 1.340 (10) |
| C64—C74 | 1.411 (11) | O2M—C2M | 1.343 (19) |
| C94—C144 | 1.379 (11) | | |

Symmetry codes: (i) $-y+1, x-y, z$; (ii) $-x+y+1, -x+1, z$.

Tabelle 18 Wasserstoffbrückenbindungen in 7.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| $O1H-H1H\cdots N24^i$ | 0.84 | 1.80 | 2.582 (6) | 154 |
| $O1M-H1M\cdots N1^{iii}$ | 0.95 | 1.90 | 2.687 (8) | 138 |

Symmetry codes: (i) $-x+y+1, -x+1, z$; (iii) $x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3$.

7.2.10 Verbindung 8Allgemeine Informationen zur Verbindung **8**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{39.36}\text{H}_{69.04}\text{ClFe}_7\text{N}_{41.68}\text{O}_{19}$ |
| Molare Masse [g mol^{-1}] | 1812.02 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c [\AA] | 17.0241(5), 17.4642(5), 17.5324(5) |
| α, β, γ [$^\circ$] | 63.90(2), 61.98(2), 89.99(3) |
| V [\AA^3] | 3989(3) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 2 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm^{-3}] | 1.508 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 1.345 |
| Messbereich θ [$^\circ$] | 1.35 – 26.87 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 77874 / 16914 |
| R_{int} | 0.100 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.541 / 0.899 |
| Daten / Restraints / Parameter | 16914 / 0 / 994 |
| GoF on F^2 | 1.25 |
| R_1 [$ I > 2\sigma(I)$] | 0.102 |
| w R_2 (all data) | 0.342 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | -2.16 / 2.72 |

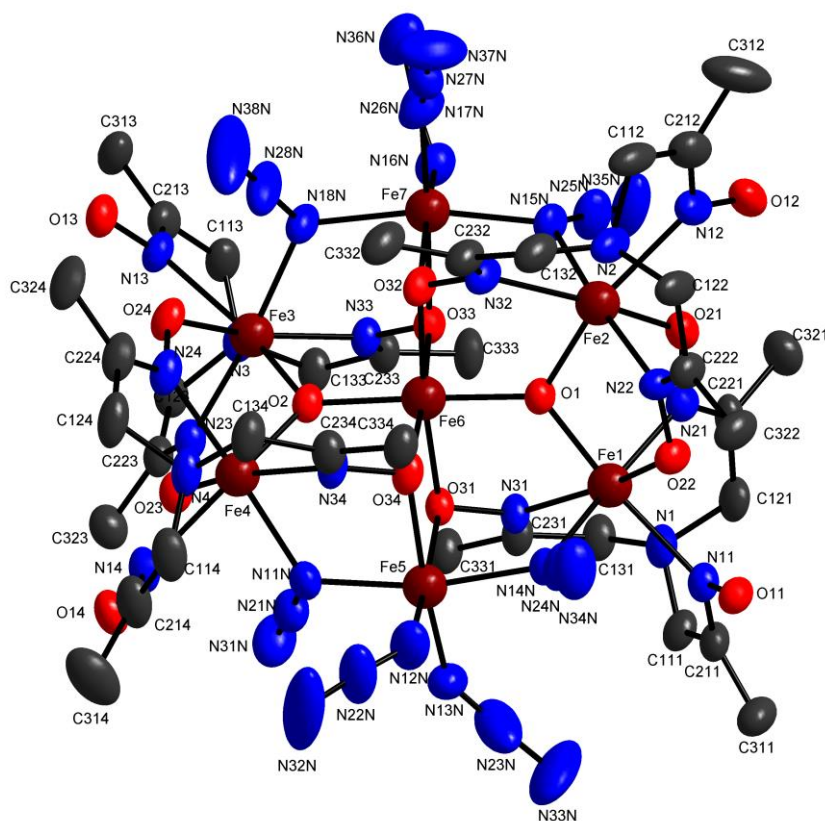


Abbildung 60 Labeling der Kationenstruktur in 8.

Tabelle 19 Bindungslängen in 8.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Fe1—N11 | 2.266 (7) | C123—C223 | 1.499 (13) |
| Fe1—N21 | 2.086 (7) | C223—N23 | 1.284 (10) |
| Fe1—N31 | 2.137 (6) | C223—C323 | 1.471 (12) |
| Fe1—O22 | 2.039 (5) | N23—O23 | 1.361 (9) |
| Fe1—N14N | 2.121 (6) | O23—Fe4 | 2.049 (6) |
| Fe1—O1 | 1.930 (5) | C133—C233 | 1.482 (11) |
| N1—C111 | 1.461 (12) | C233—N33 | 1.292 (10) |
| N1—C121 | 1.490 (11) | C233—C333 | 1.500 (11) |
| N1—C131 | 1.496 (11) | N33—O33 | 1.376 (8) |
| C111—C211 | 1.462 (13) | O33—Fe6 | 2.053 (6) |
| C211—N11 | 1.305 (11) | O33—Fe7 | 2.062 (6) |
| C211—C311 | 1.476 (13) | Fe4—N14 | 2.265 (7) |
| N11—O11 | 1.402 (9) | Fe4—N24 | 2.099 (7) |
| C121—C221 | 1.460 (14) | Fe4—N34 | 2.149 (6) |
| C221—N21 | 1.293 (11) | Fe4—N11N | 2.165 (7) |
| C221—C321 | 1.504 (13) | Fe4—O2 | 1.926 (5) |
| N21—O21 | 1.343 (9) | N4—C114 | 1.461 (14) |
| O21—Fe2 | 2.056 (6) | N4—C124 | 1.500 (12) |
| C131—C231 | 1.491 (11) | N4—C134 | 1.494 (11) |

| | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| C231—N31 | 1.292 (10) | C114—C214 | 1.504 (15) |
| C231—C331 | 1.466 (12) | C214—N14 | 1.274 (12) |
| N31—O31 | 1.382 (7) | C214—C314 | 1.451 (17) |
| O31—Fe5 | 2.099 (5) | N14—O14 | 1.398 (9) |
| O31—Fe6 | 2.055 (5) | C124—C224 | 1.502 (16) |
| Fe2—N12 | 2.264 (8) | C224—N24 | 1.275 (10) |
| Fe2—N22 | 2.100 (6) | C224—C324 | 1.509 (14) |
| Fe2—N32 | 2.159 (7) | N24—O24 | 1.379 (10) |
| Fe2—O1 | 1.922 (5) | C134—C234 | 1.475 (11) |
| Fe2—N15N | 2.160 (7) | C234—N34 | 1.266 (10) |
| N2—C112 | 1.498 (13) | C234—C334 | 1.500 (11) |
| N2—C122 | 1.491 (10) | N34—O34 | 1.378 (7) |
| N2—C132 | 1.446 (14) | O34—Fe5 | 2.119 (6) |
| C112—C212 | 1.479 (17) | O34—Fe6 | 2.049 (5) |
| C212—N12 | 1.270 (13) | Fe5—N11N | 2.055 (7) |
| C212—C312 | 1.479 (16) | Fe5—N12N | 1.986 (9) |
| N12—O12 | 1.406 (12) | Fe5—N13N | 2.037 (9) |
| C122—C222 | 1.507 (12) | Fe5—N14N | 2.063 (6) |
| C222—N22 | 1.286 (10) | N11N—N21N | 1.283 (12) |
| C222—C322 | 1.498 (11) | N21N—N31N | 1.197 (13) |
| N22—O22 | 1.359 (8) | N12N—N22N | 1.102 (12) |
| C132—C232 | 1.508 (12) | N22N—N32N | 1.149 (17) |
| C232—N32 | 1.261 (11) | N13N—N23N | 1.144 (19) |
| C232—C332 | 1.462 (14) | N23N—N33N | 1.28 (3) |
| N32—O32 | 1.388 (8) | N14N—N24N | 1.260 (11) |
| O32—Fe6 | 2.061 (5) | N24N—N34N | 1.180 (12) |
| O32—Fe7 | 2.150 (6) | Fe6—O1 | 1.961 (5) |
| O32—O1 | 1.797 (12) | Fe6—O2 | 1.952 (5) |
| Fe3—N13 | 2.267 (6) | Fe7—N15N | 2.073 (7) |
| Fe3—N23 | 2.098 (7) | Fe7—N16N | 1.972 (9) |
| Fe3—N33 | 2.153 (6) | Fe7—N17N | 1.961 (9) |
| Fe3—O24 | 2.027 (5) | Fe7—N18N | 2.099 (7) |
| Fe3—O2 | 1.941 (5) | N15N—N25N | 1.284 (12) |
| Fe3—N18N | 2.137 (7) | N25N—N35N | 1.119 (13) |
| N3—C113 | 1.458 (12) | N16N—N26N | 1.139 (11) |
| N3—C123 | 1.484 (11) | N26N—N36N | 1.184 (13) |
| N3—C133 | 1.479 (10) | N17N—N27N | 1.200 (11) |
| C113—C213 | 1.452 (13) | N17N—O1 | 1.543 (14) |
| C213—N13 | 1.298 (12) | N27N—N37N | 1.091 (12) |
| C213—C313 | 1.490 (13) | N18N—N28N | 1.227 (12) |
| N13—O13 | 1.390 (9) | N28N—N38N | 1.159 (15) |

7.2.11 Verbindung 9

Allgemeine Informationen zur Verbindung 9.

| | |
|---|---|
| Summenformel | C _{45.83} H _{86.65} K ₂ Mn ₂ N ₁₇ O _{18.95} |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 1367.23 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>Pc</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 14.518(3), 11.505(3), 23.145(4) |
| β [°] | 115.31(3) |
| V [Å ³] | 3494.8(13) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 2 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.299 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.55 |
| Messbereich θ [°] | 1.55 – 24.79 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 21370 / 10494 |
| R _{int} | 0.063 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerical |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.844 / 0.942 |
| Daten / Restraints / Parameter | 10494 / 19 / 739 |
| GoF on F ² | 1.02 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.052 |
| wR ₂ (all data) | 0.103 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.21 / 0.45 |

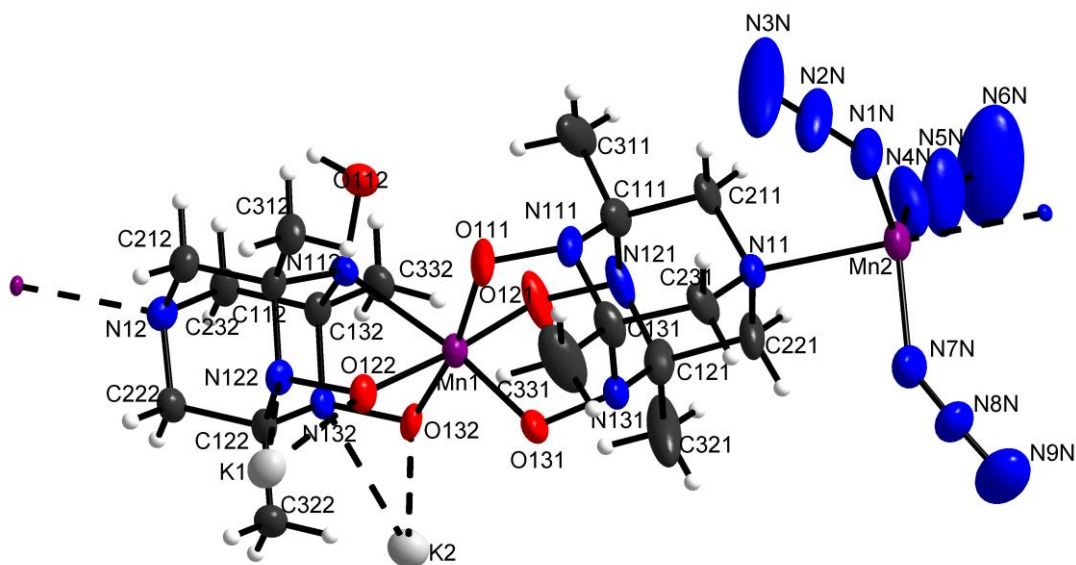


Abbildung 61 Labeling der Polymerkette der asymmetrischen Einheit in 9, Das an K koordinierte 18c6 wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 20 Bindungslängen in 9.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|------------|-------------------|------------|
| Mn1—O131 | 1.847 (4) | K1—O4K | 2.904 (5) |
| Mn1—O111 | 1.882 (4) | O1K—C1K | 1.359 (10) |
| Mn1—O121 | 1.901 (4) | O1K—C12K | 1.437 (11) |
| Mn1—O122 | 1.930 (3) | C1K—C2K | 1.523 (15) |
| Mn1—O132 | 1.934 (4) | C2K—O2K | 1.414 (10) |
| Mn1—N112 | 2.223 (4) | O2K—C3K | 1.458 (10) |
| Mn2—N4N | 2.032 (11) | C3K—C4K | 1.442 (11) |
| Mn2—N7N | 2.059 (7) | C4K—O3K | 1.406 (9) |
| Mn2—N1N | 2.061 (6) | O3K—C5K | 1.403 (8) |
| Mn2—N11 | 2.348 (4) | C5K—C6K | 1.436 (9) |
| Mn2—N12 ⁱ | 2.361 (5) | C6K—O4K | 1.383 (7) |
| N11—C221 | 1.436 (7) | O4K—C7K | 1.423 (8) |
| N11—C231 | 1.468 (7) | C7K—C8K | 1.429 (10) |
| N11—C211 | 1.479 (8) | C8K—O5K | 1.393 (9) |
| N111—O111 | 1.414 (5) | O5K—C9K | 1.399 (9) |
| N111—C131 | 1.454 (8) | C9K—C10K | 1.430 (12) |
| N111—C111 | 1.462 (8) | C10K—O6K | 1.468 (10) |

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------|------------|
| N121—O121 | 1.400 (6) | O6K—C11K | 1.412 (9) |
| N121—C111 | 1.452 (9) | C11K—C12K | 1.484 (12) |
| N121—C121 | 1.481 (9) | K2—O8K | 2.742 (7) |
| N131—O131 | 1.408 (5) | K2—O10K | 2.810 (7) |
| N131—C121 | 1.429 (8) | K2—O12K | 2.832 (9) |
| N131—C131 | 1.492 (8) | K2—O11K | 2.950 (11) |
| C111—C311 | 1.519 (10) | K2—O7K | 2.954 (9) |
| C111—C211 | 1.535 (7) | K2—O9K | 2.964 (7) |
| C121—C321 | 1.502 (9) | K2—C20K | 3.463 (14) |
| C121—C221 | 1.558 (8) | K2—C16K | 3.484 (12) |
| C131—C331 | 1.491 (9) | K2—C21K | 3.504 (18) |
| C131—C231 | 1.534 (8) | O7K—C24K | 1.201 (15) |
| N12—C222 | 1.458 (7) | O7K—C13K | 1.539 (17) |
| N12—C212 | 1.474 (7) | C13K—C14K | 1.51 (2) |
| N12—C232 | 1.487 (7) | C14K—O8K | 1.248 (15) |
| N12—Mn2 ⁱⁱ | 2.361 (4) | O8K—C15K | 1.51 (2) |
| N112—O112 | 1.442 (5) | C15K—C16K | 1.48 (2) |
| N112—C132 | 1.515 (7) | C16K—O9K | 1.273 (14) |
| N112—C112 | 1.526 (6) | O9K—C17K | 1.516 (12) |
| N122—O122 | 1.420 (5) | C17K—C18K | 1.560 (17) |
| N122—C122 | 1.478 (7) | C18K—O10K | 1.251 (12) |
| N122—C112 | 1.478 (7) | O10K—C19K | 1.484 (15) |
| N122—K1 | 2.811 (5) | C19K—C20K | 1.408 (18) |
| N132—O132 | 1.446 (5) | C20K—O11K | 1.177 (16) |
| N132—C132 | 1.473 (7) | O11K—C21K | 1.340 (19) |
| N132—C122 | 1.501 (6) | C21K—C22K | 1.42 (3) |
| N132—K2 | 3.012 (5) | C22K—O12K | 1.18 (2) |
| O122—K1 | 2.688 (4) | O12K—C23K | 1.447 (15) |
| O132—K2 | 2.686 (4) | C23K—C24K | 1.502 (16) |
| C112—C312 | 1.478 (7) | N1N—N2N | 1.085 (8) |
| C112—C212 | 1.521 (7) | N2N—N3N | 1.115 (10) |
| C122—C322 | 1.497 (7) | N4N—N5N | 0.882 (13) |
| C122—C222 | 1.542 (7) | N5N—N6N | 1.213 (16) |
| C322—K1 | 3.495 (6) | N7N—N8N | 1.102 (8) |
| C132—C332 | 1.517 (7) | N8N—N9N | 1.132 (9) |
| C132—C232 | 1.547 (7) | O1TH—C1TH | 1.392 (13) |
| K1—O2K | 2.753 (5) | O1TH—C4TH | 1.414 (14) |
| K1—O1K | 2.841 (5) | C1TH—C2TH | 1.415 (13) |
| K1—O3K | 2.852 (5) | C2TH—C3TH | 1.409 (16) |
| K1—O6K | 2.852 (5) | C3TH—C4TH | 1.408 (15) |
| K1—O5K | 2.888 (5) | | |

Symmetry codes: (i) $x+1, -y, z+1/2$; (ii) $x-1, -y, z-1/2$.

7.2.12 Verbindung 10aAllgemeine Informationen zur Verbindung **10a**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₃₉ H ₇₅ KMn ₂ N ₁₀ O ₁₅ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 1073.07 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 15.017(3), 14.845(3), 28.976(8) |
| β [°] | 119.58(2) |
| V [Å ³] | 5618(2) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.269 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.59 |
| Messbereich θ [°] | 1.59 – 25.24 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 38622 / 11837 |
| R _{int} | 0.179 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.812 / 0.945 |
| Daten / Restraints / Parameter | 11837 / 0 / 613 |
| GoF on F ² | 0.88 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.098 |
| wR ₂ (all data) | 0.299 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.46 / 1.59 |

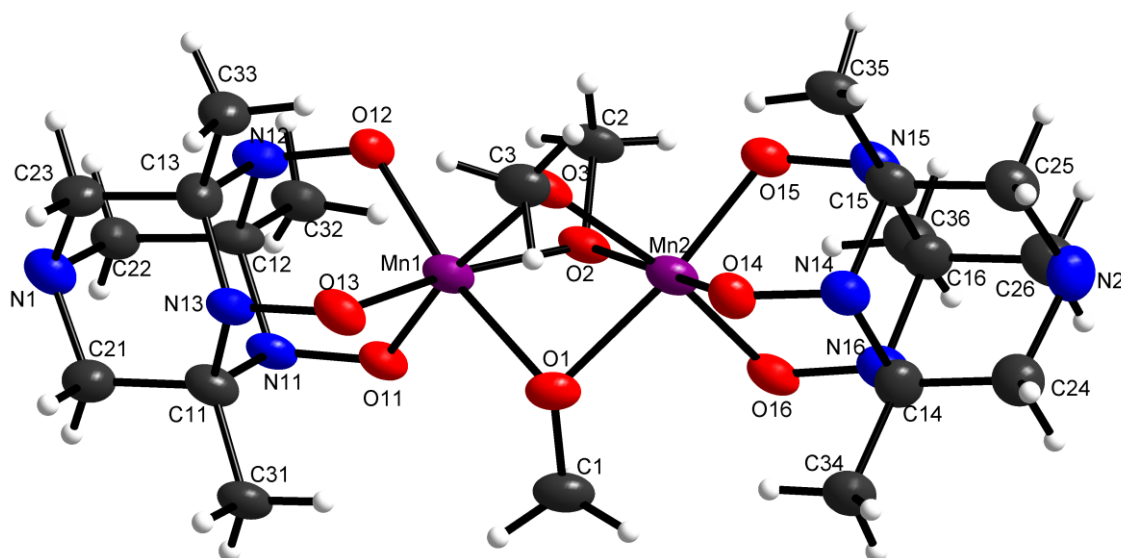


Abbildung 62 Labeling des Anions der asymmetrischen Einheit in 10a.

Tabelle 21 Bindungslängen in 10a.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Mn1—Mn2 | 2.779 (2) | C15—N15 | 1.514 (10) |
| Mn1—O1 | 2.024 (6) | C15—C35 | 1.506 (14) |
| Mn1—O2 | 2.027 (6) | N15—O15 | 1.376 (10) |
| Mn1—O3 | 2.028 (5) | N15—C16 | 1.466 (13) |
| Mn1—O11 | 1.886 (5) | C26—C16 | 1.518 (15) |
| Mn1—O12 | 1.875 (6) | C16—N16 | 1.500 (11) |
| Mn1—O13 | 1.885 (6) | C16—C36 | 1.549 (12) |
| Mn2—O1 | 2.025 (6) | N16—O16 | 1.392 (10) |
| Mn2—O2 | 2.006 (6) | K1—N3 | 2.946 (8) |
| Mn2—O3 | 2.014 (7) | K1—N4 | 2.983 (8) |
| Mn2—O14 | 1.888 (6) | K1—O3A | 2.762 (6) |
| Mn2—O15 | 1.869 (6) | K1—O6A | 2.849 (7) |
| Mn2—O16 | 1.884 (7) | K1—O3B | 2.874 (8) |
| O1—C1 | 1.424 (10) | K1—O6B | 2.758 (7) |
| O2—C2 | 1.416 (9) | K1—O3C | 2.825 (6) |
| O3—C3 | 1.427 (10) | K1—O6C | 2.899 (6) |
| N1—C21 | 1.467 (12) | N3—C1A | 1.489 (11) |
| N1—C22 | 1.476 (12) | N3—C1B | 1.469 (14) |

| | | | |
|---------|------------|---------|------------|
| N1—C23 | 1.456 (10) | N3—C1C | 1.483 (12) |
| C21—C11 | 1.530 (14) | N4—C8A | 1.444 (13) |
| C11—N11 | 1.483 (11) | N4—C8B | 1.477 (12) |
| C11—C31 | 1.511 (12) | N4—C8C | 1.492 (10) |
| C11—N13 | 1.508 (10) | C1A—C2A | 1.458 (15) |
| N11—O11 | 1.375 (10) | C2A—O3A | 1.425 (10) |
| N11—C12 | 1.502 (11) | O3A—C4A | 1.414 (12) |
| C22—C12 | 1.498 (14) | C4A—C5A | 1.531 (12) |
| C12—N12 | 1.508 (10) | C5A—O6A | 1.432 (10) |
| C12—C32 | 1.520 (13) | O6A—C7A | 1.458 (10) |
| N12—O12 | 1.386 (10) | C7A—C8A | 1.509 (12) |
| N12—C13 | 1.477 (12) | C1B—C2B | 1.537 (13) |
| C23—C13 | 1.513 (14) | C2B—O3B | 1.421 (10) |
| C13—N13 | 1.463 (12) | O3B—C4B | 1.427 (10) |
| C13—C33 | 1.570 (11) | C4B—C5B | 1.485 (13) |
| N13—O13 | 1.395 (10) | C5B—O6B | 1.403 (12) |
| N2—C24 | 1.502 (13) | O6B—C7B | 1.441 (10) |
| N2—C25 | 1.469 (13) | C7B—C8B | 1.491 (14) |
| N2—C26 | 1.465 (11) | C1C—C2C | 1.509 (12) |
| C24—C14 | 1.481 (14) | C2C—O3C | 1.432 (11) |
| C14—N14 | 1.493 (13) | O3C—C4C | 1.441 (10) |
| C14—C34 | 1.530 (13) | C4C—C5C | 1.452 (14) |
| C14—N16 | 1.494 (11) | C5C—O6C | 1.433 (11) |
| N14—O14 | 1.386 (10) | O6C—C7C | 1.423 (11) |
| N14—C15 | 1.494 (11) | C7C—C8C | 1.499 (13) |
| C25—C15 | 1.497 (14) | | |

7.2.13 Verbindung 10b

Allgemeine Informationen zur Verbindung **10b**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₄₁ H ₈₀ KMn ₂ N ₁₀ O _{15.5} |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 1110.13 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 28.606(6), 14.975(3), 27.189(3) |
| β [°] | 100.00(3) |
| V [Å ³] | 11470(3) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 8 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.286 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.58 |
| Messbereich θ [°] | 1.56 – 26.86 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 139370 / 24180 |
| R _{int} | 0.281 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.877 / 0.976 |
| Daten / Restraints / Parameter | 24180 / 0 / 1272 |
| GoF on F ² | 0.79 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.085 |
| wR ₂ (all data) | 0.243 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.52 / 1.36 |

114

| | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| N1A—C23A | 1.448 (13) | K1B—O6CB | 2.756 (7) |
| C21A—C11A | 1.507 (15) | K1B—O6BB | 2.893 (7) |
| C11A—N11A | 1.510 (12) | K1B—O3CB | 2.888 (8) |
| C11A—C31A | 1.535 (14) | K1B—N3B | 2.977 (8) |
| C11A—N13A | 1.476 (13) | K1B—N4B | 3.010 (8) |
| N11A—O11A | 1.410 (10) | O3AB—C4AB | 1.438 (12) |
| N11A—C12A | 1.511 (12) | O3AB—C2AB | 1.406 (11) |
| C22A—C12A | 1.517 (15) | O6AB—C5AB | 1.452 (11) |
| C12A—N12A | 1.441 (13) | O6AB—C7AB | 1.429 (11) |
| C12A—C32A | 1.520 (14) | O3BB—C4BB | 1.429 (11) |
| N12A—O12A | 1.407 (11) | O3BB—C2BB | 1.464 (12) |
| N12A—C13A | 1.513 (12) | O6CB—C5CB | 1.425 (11) |
| C23A—C13A | 1.515 (15) | O6CB—C7CB | 1.434 (11) |
| C13A—N13A | 1.497 (11) | O6BB—C7BB | 1.444 (13) |
| C13A—C33A | 1.483 (14) | O6BB—C5BB | 1.446 (11) |
| N13A—O13A | 1.403 (10) | O3CB—C4CB | 1.441 (11) |
| C24A—C14A | 1.536 (14) | O3CB—C2CB | 1.432 (11) |
| C24A—N2A | 1.494 (13) | N3B—C1CB | 1.449 (13) |
| C14A—N14A | 1.452 (12) | N3B—C1AB | 1.452 (11) |
| C14A—C34A | 1.526 (13) | N3B—C1BB | 1.437 (12) |
| C14A—N16A | 1.507 (11) | N4B—C8BB | 1.464 (12) |
| N14A—O14A | 1.398 (10) | N4B—C8CB | 1.491 (13) |
| N14A—C15A | 1.487 (12) | N4B—C8AB | 1.438 (13) |
| C25A—C15A | 1.521 (14) | C5CB—C4CB | 1.496 (13) |
| C25A—N2A | 1.460 (12) | C4BB—C5BB | 1.482 (14) |
| C15A—N15A | 1.480 (13) | C1CB—C2CB | 1.556 (14) |
| C15A—C35A | 1.508 (14) | C1AB—C2AB | 1.539 (14) |
| N15A—O15A | 1.387 (10) | C2BB—C1BB | 1.524 (14) |
| N15A—C16A | 1.489 (12) | C5AB—C4AB | 1.543 (13) |
| C26A—C16A | 1.504 (14) | C8BB—C7BB | 1.489 (14) |
| C26A—N2A | 1.468 (13) | C7CB—C8CB | 1.492 (15) |
| C16A—N16A | 1.505 (12) | C7AB—C8AB | 1.483 (14) |
| C16A—C36A | 1.512 (14) | K1A—N3A | 2.961 (8) |
| N16A—O16A | 1.411 (10) | K1A—N4A | 2.964 (8) |
| Mn1B—Mn2B | 2.787 (3) | K1A—O3AA | 2.861 (8) |
| Mn1B—O13B | 1.878 (6) | K1A—O6AA | 2.765 (7) |
| Mn1B—O1B | 2.021 (6) | K1A—O3BA | 2.841 (7) |
| Mn1B—O3B | 2.012 (7) | K1A—O6BA | 2.870 (7) |
| Mn1B—O2B | 2.006 (7) | K1A—O3CA | 2.755 (7) |
| Mn1B—O11B | 1.876 (7) | K1A—O6CA | 2.880 (8) |
| Mn1B—O12B | 1.892 (6) | N3A—C1AA | 1.522 (15) |
| Mn2B—O1B | 2.057 (7) | N3A—C1BA | 1.453 (12) |
| Mn2B—O3B | 2.002 (7) | N3A—C1CA | 1.493 (12) |
| Mn2B—O2B | 2.037 (7) | N4A—C8AA | 1.478 (12) |
| Mn2B—O16B | 1.902 (6) | N4A—C8BA | 1.484 (12) |
| Mn2B—O15B | 1.890 (7) | N4A—C8CA | 1.504 (13) |
| Mn2B—O14B | 1.888 (7) | C1AA—C2AA | 1.529 (14) |

| | | | |
|-----------|------------|-----------|------------|
| O13B—N13B | 1.386 (10) | C2AA—O3AA | 1.476 (11) |
| O1B—C1B | 1.408 (10) | O3AA—C4AA | 1.458 (11) |
| O3B—C3B | 1.423 (11) | C4AA—C5AA | 1.461 (13) |
| O2B—C2B | 1.419 (10) | C5AA—O6AA | 1.414 (11) |
| O11B—N11B | 1.400 (10) | O6AA—C7AA | 1.465 (11) |
| O16B—N16B | 1.402 (10) | C7AA—C8AA | 1.493 (14) |
| O15B—N15B | 1.387 (10) | C1BA—C2BA | 1.416 (13) |
| O12B—N12B | 1.377 (10) | C2BA—O3BA | 1.426 (12) |
| O14B—N14B | 1.374 (11) | O3BA—C4BA | 1.393 (12) |
| N13B—C11B | 1.484 (12) | C4BA—C5BA | 1.502 (15) |
| N13B—C13B | 1.512 (12) | C5BA—O6BA | 1.462 (11) |
| N12B—C12B | 1.467 (12) | O6BA—C7BA | 1.443 (12) |
| N12B—C13B | 1.489 (11) | C7BA—C8BA | 1.525 (14) |
| N15B—C15B | 1.434 (13) | C1CA—C2CA | 1.492 (15) |
| N15B—C16B | 1.481 (12) | C2CA—O3CA | 1.437 (11) |
| N14B—C15B | 1.517 (13) | O3CA—C4CA | 1.400 (14) |
| N14B—C14B | 1.505 (12) | C4CA—C5CA | 1.534 (15) |
| N16B—C14B | 1.481 (12) | C5CA—O6CA | 1.461 (12) |
| N16B—C16B | 1.473 (12) | O6CA—C7CA | 1.460 (11) |
| N11B—C11B | 1.483 (12) | C7CA—C8CA | 1.511 (13) |
| N11B—C12B | 1.493 (12) | C1E—C2E | 1.583 (18) |
| N1B—C23B | 1.459 (13) | C2E—O3E | 1.429 (14) |
| N1B—C21B | 1.492 (12) | O3E—C4E | 1.404 (12) |
| N1B—C22B | 1.462 (11) | C4E—C5E | 1.521 (17) |

7.2.14 Verbindung 11

Allgemeine Informationen zur Verbindung **11**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{40.3}\text{H}_{77.6}\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{NaO}_{15.32}$ |
| Molare Masse [g mol^{-1}] | 1080.39 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c [\AA] | 22.836(5), 23.214(5), 23.370(5) |
| α, β, γ [$^\circ$] | 66.70(3), 70.31(3), 68.22(3) |
| V [\AA^3] | 10300.0(15) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 8 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm^{-3}] | 1.393 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 0.57 |
| Messbereich θ [$^\circ$] | 1.53 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 77639 / 36195 |
| R_{int} | 0.078 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.860 / 0.966 |
| Daten / Restraints / Parameter | 36195 / 14 / 2539 |
| GoF on F^2 | 0.77 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.051 |
| wR_2 (all data) | 0.121 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | -0.36 / 1.47 |

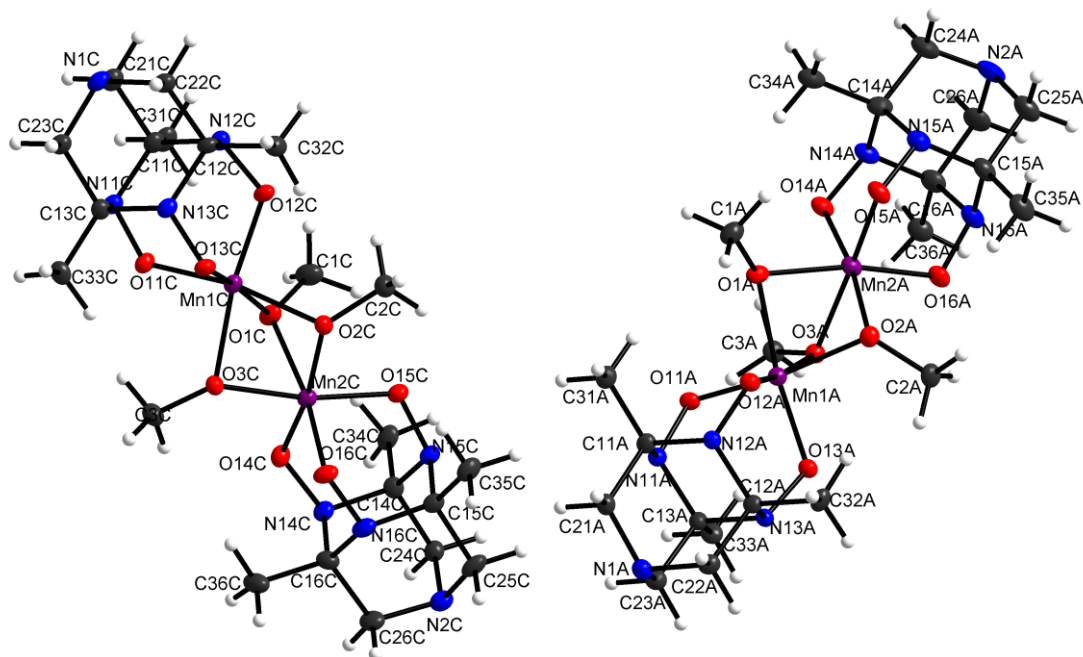


Abbildung 64 Labeling zweier Anionen der vier in der asymmetrischen Einheit in **11**. Die anderen beiden Anionen sind analog beschriftet mit den Suffices B und D.

Tabelle 23 Bindungslängen in **11**.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Mn1A—Mn2A | 2.7668 (11) | C14C—N14C | 1.487 (6) |
| Mn1A—O1A | 2.026 (3) | N15C—O15C | 1.398 (5) |
| Mn1A—O2A | 2.000 (3) | N15C—C15C | 1.491 (6) |
| Mn1A—O3A | 2.036 (3) | C25C—C15C | 1.524 (7) |
| Mn1A—O12A | 1.886 (3) | C15C—N16C | 1.487 (6) |
| Mn1A—O13A | 1.884 (3) | C15C—C35C | 1.501 (7) |
| Mn1A—O11A | 1.872 (3) | N16C—O16C | 1.398 (5) |
| Mn2A—O1A | 2.020 (3) | N16C—C16C | 1.485 (6) |
| Mn2A—O2A | 2.021 (3) | C26C—C16C | 1.525 (7) |
| Mn2A—O3A | 2.012 (3) | C16C—N14C | 1.487 (6) |
| Mn2A—O15A | 1.878 (3) | C16C—C36C | 1.508 (7) |
| Mn2A—O16A | 1.880 (3) | N14C—O14C | 1.397 (5) |
| Mn2A—O14A | 1.880 (3) | Mn1D—Mn2D | 2.7794 (10) |
| O1A—C1A | 1.412 (6) | Mn1D—O1D | 2.034 (3) |
| O2A—C2A | 1.412 (5) | Mn1D—O2D | 2.022 (3) |
| O3A—C3A | 1.426 (5) | Mn1D—O3D | 2.011 (3) |
| N1A—C21A | 1.459 (6) | Mn1D—O12D | 1.875 (3) |

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N1A—C22A | 1.465 (6) | Mn1D—O13D | 1.878 (3) |
| N1A—C23A | 1.476 (6) | Mn1D—O11D | 1.880 (3) |
| C21A—C11A | 1.531 (7) | Mn2D—O1D | 2.038 (3) |
| C11A—N12A | 1.481 (6) | Mn2D—O2D | 2.012 (3) |
| C11A—C31A | 1.514 (7) | Mn2D—O3D | 2.011 (3) |
| C11A—N11A | 1.486 (6) | Mn2D—O15D | 1.870 (3) |
| N12A—O12A | 1.395 (5) | Mn2D—O16D | 1.887 (3) |
| N12A—C12A | 1.486 (6) | Mn2D—O14D | 1.883 (3) |
| C22A—C12A | 1.536 (7) | O1D—C1D | 1.411 (5) |
| C12A—N13A | 1.493 (6) | O2D—C2D | 1.406 (5) |
| C12A—C32A | 1.510 (6) | O3D—C3D | 1.400 (6) |
| N13A—O13A | 1.386 (5) | N1D—C21D | 1.456 (6) |
| N13A—C13A | 1.488 (6) | N1D—C22D | 1.458 (6) |
| C23A—C13A | 1.527 (7) | N1D—C23D | 1.467 (6) |
| C13A—N11A | 1.490 (6) | C21D—C11D | 1.540 (7) |
| C13A—C33A | 1.509 (7) | C11D—N12D | 1.476 (6) |
| N11A—O11A | 1.396 (5) | C11D—C31D | 1.519 (6) |
| N2A—C24A | 1.456 (7) | C11D—N11D | 1.493 (6) |
| N2A—C25A | 1.458 (7) | N12D—O12D | 1.401 (5) |
| N2A—C26A | 1.462 (7) | N12D—C12D | 1.501 (6) |
| C24A—C14A | 1.527 (7) | C22D—C12D | 1.546 (7) |
| C14A—N15A | 1.488 (6) | C12D—N13D | 1.472 (6) |
| C14A—C34A | 1.530 (7) | C12D—C32D | 1.492 (7) |
| C14A—N14A | 1.487 (6) | N13D—O13D | 1.401 (5) |
| N15A—O15A | 1.389 (5) | N13D—C13D | 1.484 (6) |
| N15A—C15A | 1.488 (7) | C23D—C13D | 1.522 (7) |
| C25A—C15A | 1.537 (7) | C13D—N11D | 1.486 (6) |
| C15A—N16A | 1.487 (7) | C13D—C33D | 1.508 (7) |
| C15A—C35A | 1.505 (7) | N11D—O11D | 1.398 (5) |
| N16A—O16A | 1.389 (5) | N2D—C24D | 1.465 (7) |
| N16A—C16A | 1.495 (7) | N2D—C25D | 1.462 (6) |
| C26A—C16A | 1.536 (7) | N2D—C26D | 1.450 (7) |
| C16A—N14A | 1.493 (7) | C24D—C14D | 1.527 (7) |
| C16A—C36A | 1.512 (7) | C14D—N15D | 1.477 (6) |
| N14A—O14A | 1.396 (5) | C14D—C34D | 1.505 (7) |
| Na1A—O9A | 2.456 (4) | C14D—N14D | 1.484 (6) |
| Na1A—O6A | 2.561 (4) | N15D—O15D | 1.403 (5) |
| Na1A—N3A | 2.681 (5) | N15D—C15D | 1.490 (6) |
| Na1A—O5A | 2.496 (4) | C25D—C15D | 1.534 (7) |
| Na1A—O7A | 2.503 (4) | C15D—N16D | 1.474 (6) |
| Na1A—O4A | 2.487 (4) | C15D—C35D | 1.512 (7) |
| Na1A—N4A | 2.717 (5) | N16D—O16D | 1.393 (5) |
| Na1A—O8A | 2.498 (4) | N16D—C16D | 1.491 (6) |
| O9A—C83A | 1.414 (6) | C26D—C16D | 1.541 (7) |
| O9A—C73A | 1.410 (6) | C16D—N14D | 1.476 (6) |
| C92A—N4A | 1.454 (7) | C16D—C36D | 1.509 (7) |
| C92A—C82A | 1.517 (8) | N14D—O14D | 1.403 (5) |

| | | | |
|-----------|-------------|-----------|-----------|
| O6A—C52A | 1.414 (6) | Na1D—O7D | 2.511 (4) |
| O6A—C62A | 1.431 (6) | Na1D—N3D | 2.691 (5) |
| C81A—O5A | 1.430 (7) | Na1D—O4D | 2.489 (4) |
| C81A—C91A | 1.524 (8) | Na1D—O6D | 2.470 (4) |
| C83A—C93A | 1.464 (8) | Na1D—O9D | 2.541 (4) |
| N3A—C43A | 1.461 (6) | Na1D—O8D | 2.504 (4) |
| N3A—C42A | 1.485 (7) | Na1D—O5D | 2.615 (4) |
| N3A—C41A | 1.470 (7) | O7D—C72D | 1.423 (6) |
| C51A—O4A | 1.438 (6) | O7D—C82D | 1.423 (6) |
| C51A—C41A | 1.497 (8) | C72D—C62D | 1.474 (8) |
| O5A—C71A | 1.425 (7) | C81D—C91D | 1.510 (8) |
| O7A—C82A | 1.448 (6) | C81D—O5D | 1.422 (6) |
| O7A—C72A | 1.405 (6) | N3D—C41D | 1.482 (7) |
| C63A—C73A | 1.500 (8) | N3D—C43D | 1.462 (6) |
| C63A—O8A | 1.433 (6) | N3D—C42D | 1.479 (7) |
| O4A—C61A | 1.406 (6) | C53D—C43D | 1.488 (7) |
| C71A—C61A | 1.482 (8) | C53D—O8D | 1.425 (6) |
| C43A—C53A | 1.508 (8) | C52D—O6D | 1.430 (7) |
| N4A—C93A | 1.498 (7) | C52D—C42D | 1.499 (8) |
| N4A—C91A | 1.446 (7) | C41D—C51D | 1.511 (8) |
| O8A—C53A | 1.425 (6) | C93D—C83D | 1.507 (8) |
| C72A—C62A | 1.486 (7) | C93D—N4D | 1.461 (7) |
| C52A—C42A | 1.501 (8) | C92D—C82D | 1.504 (8) |
| Mn1B—Mn2B | 2.7688 (10) | C92D—N4D | 1.482 (7) |
| Mn1B—O1B | 2.009 (3) | O4D—C61D | 1.431 (6) |
| Mn1B—O2B | 2.028 (3) | O4D—C51D | 1.432 (6) |
| Mn1B—O3B | 1.995 (3) | O6D—C62D | 1.423 (6) |
| Mn1B—O12B | 1.874 (3) | C83D—O9D | 1.437 (7) |
| Mn1B—O13B | 1.876 (3) | C71D—C61D | 1.481 (7) |
| Mn1B—O11B | 1.888 (3) | C71D—O5D | 1.428 (6) |
| Mn2B—O1B | 2.017 (3) | C63D—C73D | 1.497 (8) |
| Mn2B—O2B | 2.017 (3) | C63D—O8D | 1.430 (6) |
| Mn2B—O3B | 2.019 (3) | C73D—O9D | 1.422 (6) |
| Mn2B—O15B | 1.881 (3) | C91D—N4D | 1.460 (7) |
| Mn2B—O16B | 1.887 (3) | Na1B—O9B | 2.548 (4) |
| Mn2B—O14B | 1.870 (3) | Na1B—O7B | 2.559 (4) |
| O1B—C1B | 1.425 (6) | Na1B—N3B | 2.848 (5) |
| O2B—C2B | 1.439 (6) | Na1B—O8B | 2.635 (4) |
| O3B—C3B | 1.406 (6) | Na1B—N4B | 2.929 (5) |
| N1B—C21B | 1.481 (6) | Na1B—O4B | 2.528 (4) |
| N1B—C22B | 1.457 (7) | Na1B—O6B | 2.510 (4) |
| N1B—C23B | 1.456 (7) | Na1B—O5B | 2.448 (4) |
| C21B—C11B | 1.524 (7) | C43B—N3B | 1.442 (6) |
| C11B—N12B | 1.479 (6) | C43B—C53B | 1.502 (8) |
| C11B—C31B | 1.513 (7) | C73B—O9B | 1.402 (6) |
| C11B—N11B | 1.479 (6) | C73B—C63B | 1.503 (7) |
| N12B—O12B | 1.396 (5) | C93B—C83B | 1.491 (8) |

| | | | |
|-----------|-------------|-----------|-----------|
| N12B—C12B | 1.501 (6) | C93B—N4B | 1.488 (6) |
| C22B—C12B | 1.534 (7) | O9B—C83B | 1.430 (6) |
| C12B—N13B | 1.480 (7) | C61B—C71B | 1.479 (8) |
| C12B—C32B | 1.517 (7) | C61B—O4B | 1.437 (6) |
| N13B—O13B | 1.406 (5) | O7B—C72B | 1.424 (6) |
| N13B—C13B | 1.491 (6) | O7B—C82B | 1.417 (6) |
| C23B—C13B | 1.536 (7) | C52B—C42B | 1.501 (8) |
| C13B—N11B | 1.485 (6) | C52B—O6B | 1.444 (6) |
| C13B—C33B | 1.495 (7) | C72B—C62B | 1.501 (7) |
| N11B—O11B | 1.401 (5) | N3B—C42B | 1.470 (7) |
| N2B—C24B | 1.462 (6) | N3B—C41B | 1.468 (7) |
| N2B—C25B | 1.456 (6) | C81B—C91B | 1.512 (7) |
| N2B—C26B | 1.470 (6) | C81B—O5B | 1.430 (6) |
| C24B—C14B | 1.534 (6) | O8B—C53B | 1.440 (6) |
| C14B—N15B | 1.495 (6) | O8B—C63B | 1.422 (6) |
| C14B—C34B | 1.511 (6) | C91B—N4B | 1.482 (6) |
| C14B—N14B | 1.472 (6) | C51B—O4B | 1.443 (7) |
| N15B—O15B | 1.394 (5) | C51B—C41B | 1.484 (9) |
| N15B—C15B | 1.490 (6) | N4B—C92B | 1.459 (7) |
| C25B—C15B | 1.531 (6) | C71B—O5B | 1.425 (6) |
| C15B—N16B | 1.493 (6) | O6B—C62B | 1.421 (6) |
| C15B—C35B | 1.500 (7) | C92B—C82B | 1.522 (7) |
| N16B—O16B | 1.403 (4) | C41B—H41F | 0.9900 |
| N16B—C16B | 1.474 (6) | Na1C—N3C | 2.738 (5) |
| C26B—C16B | 1.541 (6) | Na1C—N4C | 2.827 (5) |
| C16B—N14B | 1.494 (6) | Na1C—O4C | 2.593 (4) |
| C16B—C36B | 1.517 (7) | Na1C—O5C | 2.555 (4) |
| N14B—O14B | 1.400 (5) | Na1C—O6C | 2.413 (4) |
| Mn1C—Mn2C | 2.7746 (11) | Na1C—O7C | 2.693 (5) |
| Mn1C—O1C | 2.041 (3) | Na1C—O8C | 2.530 (5) |
| Mn1C—O2C | 2.022 (3) | Na1C—O9C | 2.513 (4) |
| Mn1C—O3C | 2.003 (3) | N3C—C41C | 1.483 (7) |
| Mn1C—O12C | 1.873 (3) | N3C—C42C | 1.464 (7) |
| Mn1C—O13C | 1.892 (3) | N3C—C43C | 1.427 (7) |
| Mn1C—O11C | 1.883 (3) | N4C—C91C | 1.435 (8) |
| Mn2C—O1C | 2.015 (3) | N4C—C92C | 1.453 (8) |
| Mn2C—O2C | 2.044 (3) | N4C—C93C | 1.460 (7) |
| Mn2C—O3C | 2.011 (3) | C41C—C51C | 1.477 (8) |
| Mn2C—O15C | 1.877 (3) | C51C—O4C | 1.414 (7) |
| Mn2C—O16C | 1.885 (3) | O4C—C61C | 1.423 (7) |
| Mn2C—O14C | 1.878 (3) | C61C—C71C | 1.494 (9) |
| O1C—C1C | 1.404 (6) | C71C—O5C | 1.465 (7) |
| O2C—C2C | 1.409 (6) | O5C—C81C | 1.400 (7) |
| O3C—C3C | 1.418 (5) | C81C—C91C | 1.473 (9) |
| N1C—C21C | 1.471 (6) | C42C—C52C | 1.528 (9) |
| N1C—C22C | 1.459 (6) | C52C—O6C | 1.408 (7) |
| N1C—C23C | 1.462 (6) | O6C—C62C | 1.457 (7) |

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| C21C—C11C | 1.532 (7) | C62C—C72C | 1.509 (8) |
| C11C—N12C | 1.491 (6) | C72C—O7C | 1.373 (7) |
| C11C—C31C | 1.513 (7) | O7C—C82C | 1.419 (7) |
| C11C—N11C | 1.482 (6) | C82C—C92C | 1.442 (8) |
| N12C—O12C | 1.402 (5) | C43C—C53C | 1.479 (9) |
| N12C—C12C | 1.485 (6) | C53C—O8C | 1.405 (7) |
| C22C—C12C | 1.532 (7) | O8C—C63C | 1.400 (7) |
| C12C—N13C | 1.491 (6) | C63C—C73C | 1.447 (9) |
| C12C—C32C | 1.509 (6) | C73C—O9C | 1.429 (7) |
| N13C—O13C | 1.394 (5) | O9C—C83C | 1.421 (7) |
| N13C—C13C | 1.501 (6) | C83C—C93C | 1.536 (9) |
| C23C—C13C | 1.537 (7) | O1T1—C1T1 | 1.401 (10) |
| C13C—N11C | 1.480 (6) | O1T1—C4T1 | 1.374 (11) |
| C13C—C33C | 1.500 (7) | C1T1—C2T1 | 1.491 (9) |
| N11C—O11C | 1.385 (5) | C2T1—C3T1 | 1.502 (11) |
| N2C—C24C | 1.470 (6) | C3T1—C4T1 | 1.463 (11) |
| N2C—C25C | 1.465 (7) | O1T2—C1T2 | 1.391 (13) |
| N2C—C26C | 1.460 (6) | O1T2—C4T2 | 1.362 (13) |
| C24C—C14C | 1.525 (7) | C1T2—C2T2 | 1.426 (14) |
| C14C—N15C | 1.475 (6) | C2T2—C3T2 | 1.421 (14) |
| C14C—C34C | 1.515 (7) | C3T2—C4T2 | 1.451 (12) |

7.2.15 Verbindung 12

Allgemeine Informationen zur Verbindung **12**.

| | |
|--|---|
| Summenformel | C ₅₆ H ₁₀₂ K ₂ Mn ₂ N ₁₈ O ₂₂ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 1567.63 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 10.740(3), 13.371(4), 14.007(4) |
| α , β , γ [°] | 86.52(3), 82.61(3), 72.79(3) |
| V [Å ³] | 1905.0(12) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 1 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.366 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.52 |
| Messbereich θ [°] | 1.47 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 17703 / 6702 |
| R _{int} | 0.097 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.948 / 0.984 |
| Daten / Restraints / Parameter | 6702 / 0 / 451 |
| GoF on F ² | 0.85 |
| R ₁ [$I > 2\sigma(I)$] | 0.050 |
| wR ₂ (all data) | 0.095 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.65 / 0.82 |

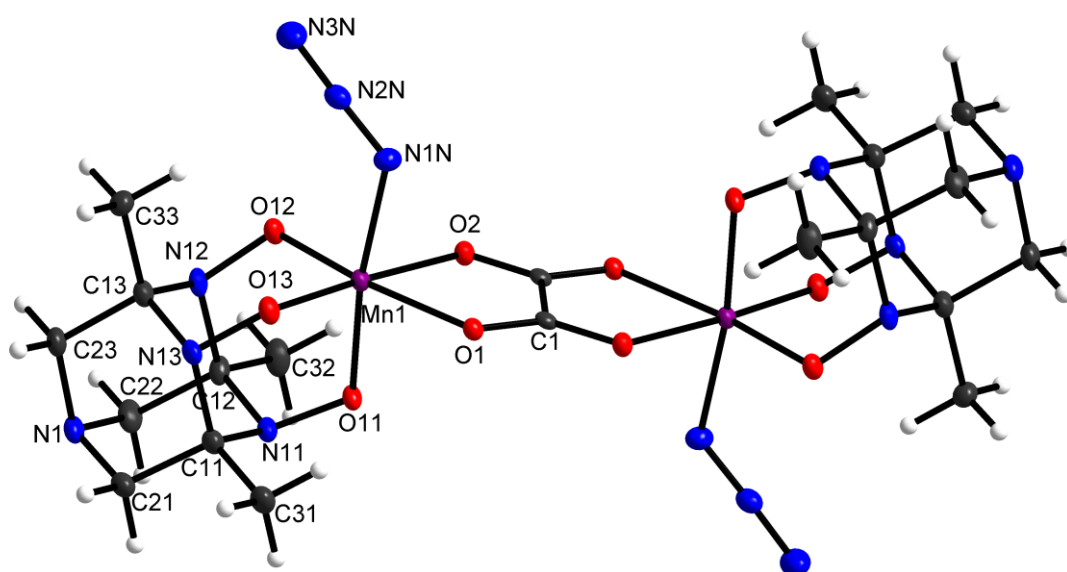


Abbildung 65 Labeling des Anions der asymmetrischen Einheit in 12.

Tabelle 24 Bindungslängen in 12.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Mn1—O11 | 1.911 (2) | K1—O6A | 2.793 (3) |
| Mn1—O12 | 1.897 (3) | K1—O3B | 2.806 (3) |
| Mn1—O13 | 1.896 (2) | K1—O6B | 2.890 (3) |
| Mn1—O1 | 2.108 (2) | K1—O3C | 2.799 (3) |
| Mn1—O2 | 2.099 (2) | K1—O6C | 2.838 (3) |
| Mn1—N1N | 2.075 (3) | N2—C1A | 1.475 (5) |
| N1—C21 | 1.450 (5) | N2—C1B | 1.469 (5) |
| N1—C22 | 1.465 (5) | N2—C1C | 1.474 (5) |
| N1—C23 | 1.457 (5) | N3—C8A | 1.458 (6) |
| C21—C11 | 1.536 (5) | N3—C8B | 1.468 (6) |
| C11—N11 | 1.490 (5) | N3—C8C | 1.478 (6) |
| C11—C31 | 1.508 (6) | C1A—C2A | 1.489 (5) |
| C11—N13 | 1.488 (4) | C2A—O3A | 1.414 (5) |
| N11—O11 | 1.377 (4) | O3A—C4A | 1.418 (4) |
| N11—C12 | 1.492 (5) | C4A—C5A | 1.483 (5) |
| C22—C12 | 1.527 (5) | C5A—O6A | 1.414 (5) |
| C12—N12 | 1.485 (5) | O6A—C7A | 1.411 (5) |
| C12—C32 | 1.507 (5) | C7A—C8A | 1.506 (7) |

| | | | |
|--------------------|-----------|---------|-----------|
| N12—O12 | 1.376 (3) | C1B—C2B | 1.482 (6) |
| N12—C13 | 1.477 (5) | C2B—O3B | 1.423 (4) |
| C23—C13 | 1.529 (5) | O3B—C4B | 1.413 (5) |
| C13—N13 | 1.485 (5) | C4B—C5B | 1.479 (5) |
| C13—C33 | 1.513 (5) | C5B—O6B | 1.421 (5) |
| N13—O13 | 1.387 (3) | O6B—C7B | 1.424 (4) |
| C1—C1 ⁱ | 1.544 (7) | C7B—C8B | 1.496 (6) |
| C1—O1 | 1.260 (4) | C1C—C2C | 1.496 (6) |
| C1—O2 ⁱ | 1.250 (4) | C2C—O3C | 1.379 (6) |
| O2—C1 ⁱ | 1.250 (4) | O3C—C4C | 1.434 (7) |
| N1N—N2N | 1.201 (5) | C4C—C5C | 1.314 (9) |
| N2N—N3N | 1.155 (5) | C5C—O6C | 1.423 (5) |
| K1—N2 | 2.946 (3) | O6C—C7C | 1.405 (6) |
| K1—N3 | 2.996 (3) | C7C—C8C | 1.486 (7) |
| K1—O3A | 2.823 (3) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

7.2.16 Verbindung 13Allgemeine Informationen zur Verbindung **13**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{35}\text{H}_{63}\text{KMn}_2\text{N}_{14}\text{O}_{15}$ |
| Molare Masse [g mol^{-1}] | 1068.97 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Orthorhombisch |
| Raumgruppe | $Pna2_1$ |
| Zelldimensionen a, b, c [\AA] | 25.489(4), 14.541(3), 12.493(3) |
| V [\AA^3] | 4630.3(10) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm^{-3}] | 1.533 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 0.72 |
| Messbereich θ [$^\circ$] | 1.61 – 26.50 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 25512 / 9103 |
| R_{int} | 0.091 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.876 / 0.973 |
| Daten / Restraints / Parameter | 9103 / 1 / 610 |
| GoF on F^2 | 0.75 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.045 |
| wR_2 (all data) | 0.096 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | -0.28 / 0.59 |

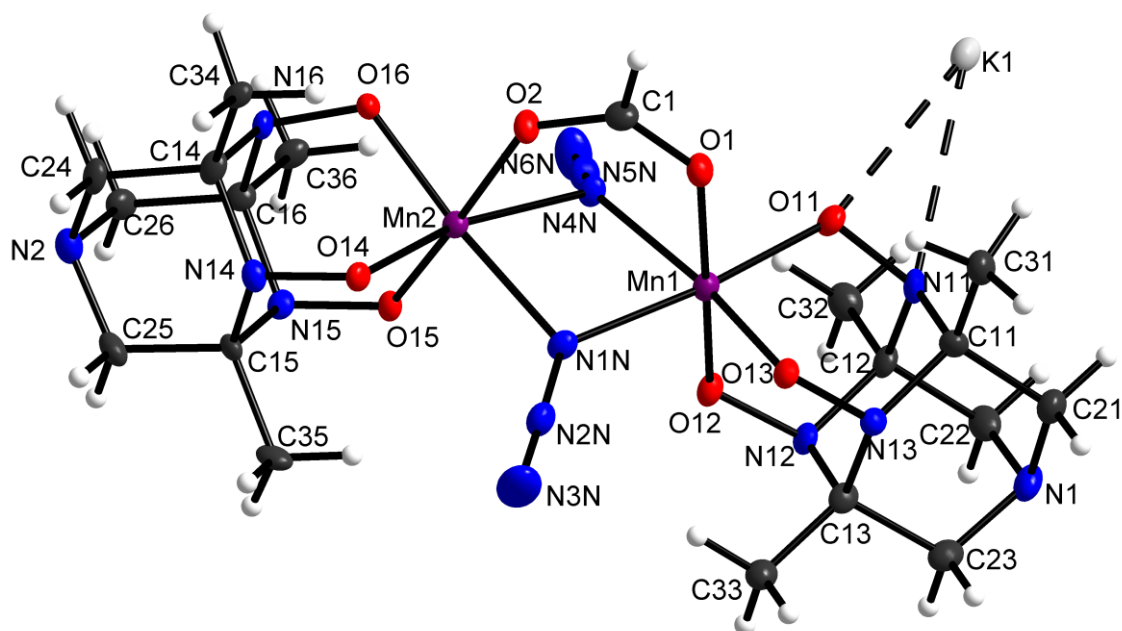


Abbildung 66 Labeling der asymmetrischen Einheit in 13. Das an K koordinierte 18c6 und THF wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 25 Bindungslängen in 13.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|-------------------|------------|
| Mn1—N1N | 2.095 (6) | C14—N16 | 1.510 (8) |
| Mn1—N4N | 2.142 (6) | N14—O14 | 1.363 (7) |
| Mn1—O1 | 2.079 (4) | N14—C15 | 1.493 (9) |
| Mn1—O11 | 1.920 (5) | C25—C15 | 1.504 (9) |
| Mn1—O12 | 1.897 (4) | C15—N15 | 1.474 (8) |
| Mn1—O13 | 1.896 (5) | C15—C35 | 1.523 (9) |
| Mn2—N1N | 2.110 (6) | N15—O15 | 1.375 (6) |
| Mn2—N4N | 2.160 (6) | N15—C16 | 1.484 (8) |
| Mn2—O2 | 2.060 (5) | C26—C16 | 1.524 (10) |
| Mn2—O14 | 1.902 (5) | C16—N16 | 1.474 (10) |
| Mn2—O15 | 1.899 (4) | C16—C36 | 1.498 (9) |
| Mn2—O16 | 1.900 (5) | N16—O16 | 1.363 (8) |
| N1N—N2N | 1.222 (8) | K1—O1K | 2.857 (5) |
| N2N—N3N | 1.141 (8) | K1—O4K | 2.724 (5) |
| N4N—N5N | 1.205 (8) | K1—O7K | 2.804 (5) |
| N5N—N6N | 1.134 (8) | K1—O10K | 2.916 (5) |
| O1—C1 | 1.266 (7) | K1—O13K | 2.800 (5) |

| | | | |
|---------|------------|-----------|------------|
| C1—O2 | 1.243 (8) | K1—O16K | 2.760 (6) |
| N1—C21 | 1.476 (9) | K1—C18K | 3.521 (7) |
| N1—C22 | 1.454 (9) | K1—O1T | 2.818 (6) |
| N1—C23 | 1.467 (9) | O1K—C2K | 1.422 (9) |
| C21—C11 | 1.533 (8) | O1K—C18K | 1.408 (8) |
| C11—N11 | 1.488 (10) | C2K—C3K | 1.478 (11) |
| C11—C31 | 1.510 (9) | C3K—O4K | 1.435 (8) |
| C11—N13 | 1.489 (10) | O4K—C5K | 1.402 (8) |
| N11—O11 | 1.378 (7) | C5K—C6K | 1.489 (9) |
| N11—C12 | 1.501 (10) | C6K—O7K | 1.406 (8) |
| N11—K1 | 3.223 (7) | O7K—C8K | 1.419 (7) |
| O11—K1 | 3.095 (5) | C8K—C9K | 1.487 (9) |
| C22—C12 | 1.517 (9) | C9K—O10K | 1.401 (10) |
| C12—N12 | 1.490 (10) | O10K—C11K | 1.418 (9) |
| C12—C32 | 1.499 (10) | C11K—C12K | 1.495 (11) |
| N12—O12 | 1.376 (5) | C12K—O13K | 1.413 (8) |
| N12—C13 | 1.489 (9) | O13K—C14K | 1.440 (9) |
| C23—C13 | 1.544 (9) | C14K—C15K | 1.473 (9) |
| C13—N13 | 1.486 (10) | C15K—O16K | 1.419 (8) |
| C13—C33 | 1.495 (9) | O16K—C17K | 1.421 (8) |
| N13—O13 | 1.366 (7) | C17K—C18K | 1.477 (11) |
| N2—C24 | 1.461 (9) | O1T—C1T | 1.428 (10) |
| N2—C25 | 1.445 (8) | O1T—C4T | 1.376 (9) |
| N2—C26 | 1.447 (8) | C1T—C2T | 1.488 (12) |
| C24—C14 | 1.522 (9) | C2T—C3T | 1.474 (12) |
| C14—N14 | 1.490 (8) | C3T—C4T | 1.515 (13) |
| C14—C34 | 1.516 (9) | | |

7.2.17 Verbindung 14

Allgemeine Informationen zur Verbindung **14**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | C ₃₀ H ₅₈ Mn ₂ N ₈ O ₁₄ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 864.72 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å] | 11.221(4), 14.532(4), 14.877(4) |
| β [°] | 127.47(8) |
| <i>V</i> [Å ³] | 1925.5(9) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i> | 2 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.491 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.73 |
| Messbereich θ [°] | 2.22 – 27.23 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 22781 / 4280 |
| <i>R</i> _{int} | 0.189 |
| Absorptionskorrekturmethode | Multi-Scan |
| Daten / Restraints / Parameter | 4280 / 0 / 255 |
| GoF on <i>F</i> ² | 1.07 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0.082 |
| w <i>R</i> ₂ (all data) | 0.131 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.57 / 0.59 |

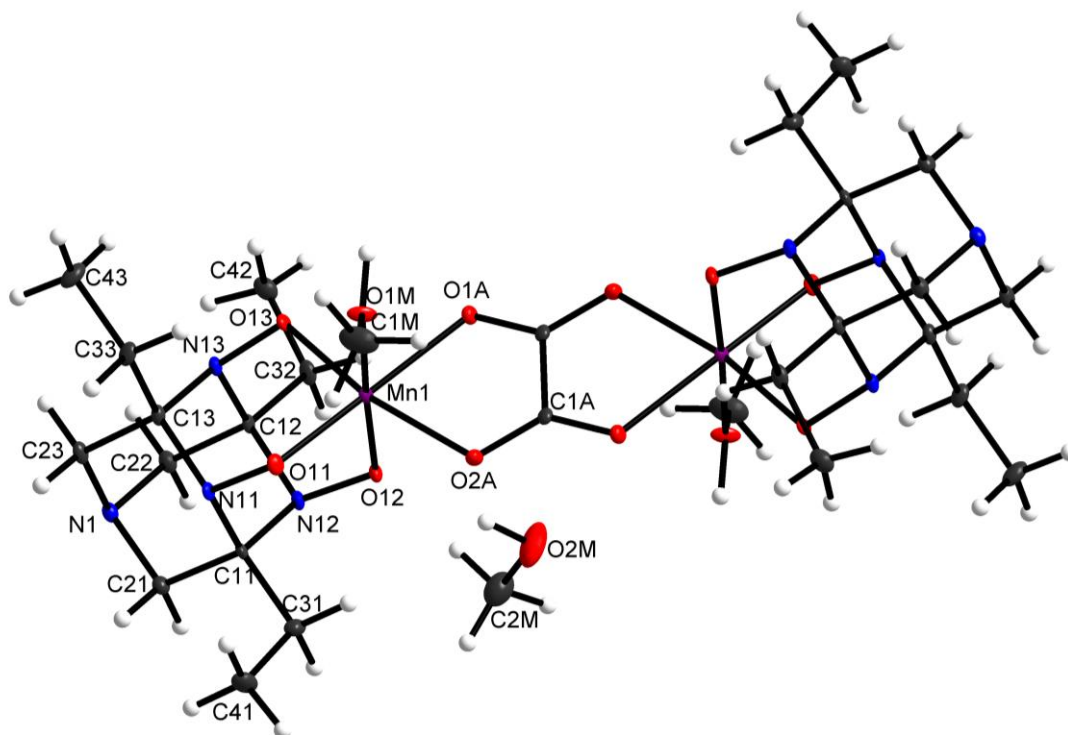


Abbildung 67 Labeling der asymmetrischen Einheit in 14.

Tabelle 26 Bindungslängen in 14.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|----------------------|-----------|
| Mn1—O11 | 1.890 (3) | C12—C32 | 1.527 (6) |
| Mn1—O12 | 1.898 (3) | C12—N13 | 1.475 (6) |
| Mn1—O13 | 1.902 (3) | N12—O12 | 1.381 (5) |
| Mn1—O1A | 2.085 (3) | C32—C42 | 1.522 (7) |
| Mn1—O2A | 2.100 (3) | C23—C13 | 1.518 (6) |
| Mn1—O1M | 2.069 (3) | C13—N13 | 1.483 (6) |
| N1—C21 | 1.469 (6) | C13—C33 | 1.534 (6) |
| N1—C22 | 1.474 (6) | N13—O13 | 1.381 (5) |
| N1—C23 | 1.468 (6) | C33—C43 | 1.526 (7) |
| C21—C11 | 1.526 (6) | C1A—C1A ⁱ | 1.556 (9) |
| C11—N11 | 1.488 (6) | C1A—O1A ⁱ | 1.247 (5) |
| C11—C31 | 1.530 (7) | C1A—O2A | 1.247 (5) |
| C11—N12 | 1.496 (6) | O1A—C1A ⁱ | 1.247 (5) |
| N11—O11 | 1.369 (5) | C1M—O1M | 1.406 (6) |
| N11—C13 | 1.493 (6) | O1M—H1M | 0.93 (7) |
| C31—C41 | 1.517 (7) | C2M—O2M | 1.420 (7) |
| C22—C12 | 1.530 (6) | O2M—H2M | 0.92 (7) |
| C12—N12 | 1.494 (6) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Tabelle 27 Wasserstoffbrückenbindungen in 14.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| $O1M-H1M\cdots N1^{ii}$ | 0.93 (7) | 1.67 (7) | 2.596 (5) | 174 (7) |
| $O2M-H2M\cdots O12$ | 0.92 (7) | 1.92 (7) | 2.828 (5) | 168 (7) |

Symmetry code: (ii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$

7.2.18 Verbindung 15Allgemeine Informationen zur Verbindung **15**.

| | |
|---|---|
| Summenformel | C ₂₇ H ₃₆ MnN ₈ O ₅ |
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 607.58 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Zelldimensionen a, b, c [Å] | 9.011(2), 14.464(3), 22.022(4) |
| β [°] | 103.14(3) |
| V [Å ³] | 2795.1(10) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 4 |
| Röntgenographische Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³] | 1.444 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] | 0.53 |
| Messbereich θ [°] | 1.67 – 25.00 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 14134 / 4919 |
| R _{int} | 0.063 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.837 / 0.934 |
| Daten / Restraints / Parameter | 4919 / 4 / 375 |
| GoF on F ² | 1.05 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | 0.045 |
| wR ₂ (all data) | 0.095 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e Å ⁻³] | -0.44 / 0.80 |

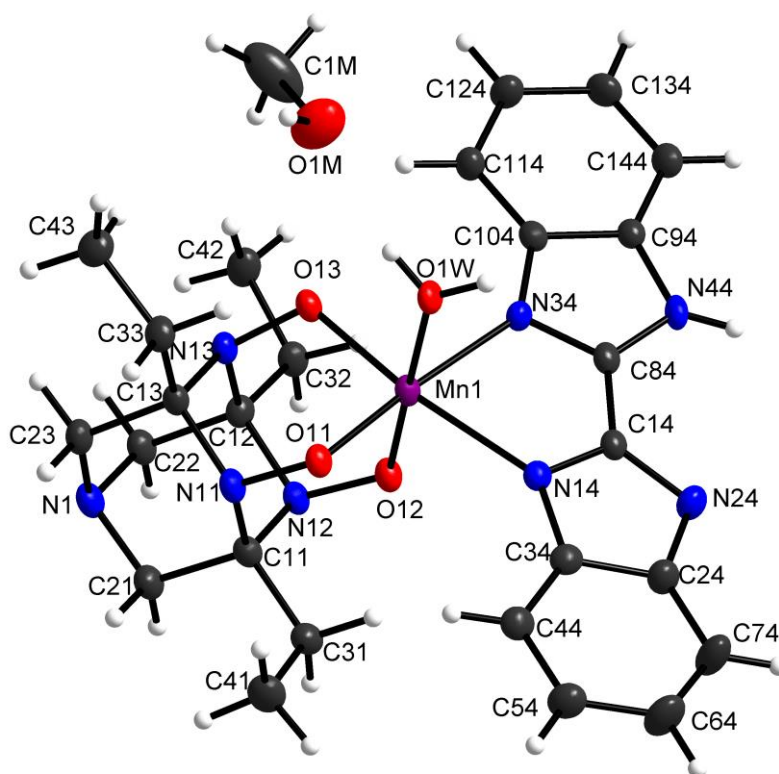


Abbildung 68 Labeling der asymmetrischen Einheit in 15.

Tabelle 28 Bindungslängen in 15.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Mn1—O11 | 1.900 (2) | N11—C11 | 1.490 (4) |
| Mn1—O12 | 1.906 (2) | C104—C114 | 1.403 (5) |
| Mn1—O13 | 1.921 (2) | C104—C94 | 1.421 (4) |
| Mn1—O1W | 2.100 (2) | C21—C11 | 1.534 (4) |
| Mn1—N34 | 2.133 (3) | C13—C33 | 1.523 (4) |
| Mn1—N14 | 2.212 (3) | C13—C23 | 1.534 (4) |
| O13—N13 | 1.376 (3) | C144—C134 | 1.379 (5) |
| O12—N12 | 1.366 (3) | C144—C94 | 1.386 (5) |
| O11—N11 | 1.385 (3) | C31—C11 | 1.522 (5) |
| N14—C14 | 1.337 (4) | C31—C41 | 1.533 (5) |
| N14—C34 | 1.383 (4) | C44—C54 | 1.376 (5) |
| N34—C84 | 1.354 (4) | C44—C34 | 1.393 (4) |
| N34—C104 | 1.371 (4) | C84—C14 | 1.432 (5) |
| N13—C12 | 1.479 (4) | C124—C114 | 1.382 (5) |
| N13—C13 | 1.492 (4) | C124—C134 | 1.404 (5) |
| N24—C14 | 1.359 (4) | C12—C32 | 1.524 (5) |
| N24—C24 | 1.388 (4) | C12—C22 | 1.531 (4) |
| N12—C11 | 1.498 (4) | C42—C32 | 1.526 (5) |
| N12—C12 | 1.500 (4) | C24—C74 | 1.386 (5) |

7.2 Kristallstrukturen

| | | | |
|---------|-----------|---------|-----------|
| N44—C84 | 1.344 (4) | C24—C34 | 1.411 (5) |
| N44—C94 | 1.375 (4) | C33—C43 | 1.521 (5) |
| N1—C21 | 1.466 (4) | C74—C64 | 1.368 (6) |
| N1—C23 | 1.469 (4) | C54—C64 | 1.409 (6) |
| N1—C22 | 1.473 (4) | O1M—C1M | 1.367 (6) |
| N11—C13 | 1.491 (4) | | |

Tabelle 29 Wasserstoffbrückenbindungen in 15.

| <i>D—H...A</i> | <i>D—H</i> | <i>H...A</i> | <i>D...A</i> | <i>D—H...A</i> |
|------------------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| N44—H44...O1W ⁱ | 0.84 | 2.12 | 2.802 (3) | 138 |
| O1M—H1M...N24 ⁱⁱ | 0.84 | 2.09 | 2.817 (5) | 144 |
| O1W—H1W1...N1 ⁱⁱⁱ | 0.83 | 1.86 | 2.689 (3) | 172 |
| O1W—H1W2...O1M | 0.83 | 2.08 | 2.884 (4) | 162 |

Symmetry codes: (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x+1, y, z$.

7.2.19 Verbindung 16

Allgemeine Informationen zur Verbindung **16**.

| | |
|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Mn}_3\text{N}_8\text{O}_{18}$ |
| Molare Masse [g mol^{-1}] | 907.57 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Trigonal |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ |
| Zelldimensionen a, c [\AA] | 12.466(4), 21.066(5) |
| V [\AA^3] | 2834.9(12) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle Z | 3 |
| Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g cm^{-3}] | 1.595 |
| Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}] | 1.07 |
| Messbereich θ [°] | 2.12 – 29.15 |
| Gemessene Reflexe (ges. / unabh.) | 3056 / 1685 |
| R_{int} | 0.027 |
| Absorptionskorrekturmethode | Numerisch |
| Min. / max. Transmissionskoeffizient | 0.703 / 0.840 |
| Daten / Restraints / Parameter | 1685 / 2 / 88 |
| GoF on F^2 | 1.08 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.034 |
| wR_2 (all data) | 0.102 |
| Min. / max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}] | -0.50 / 0.68 |

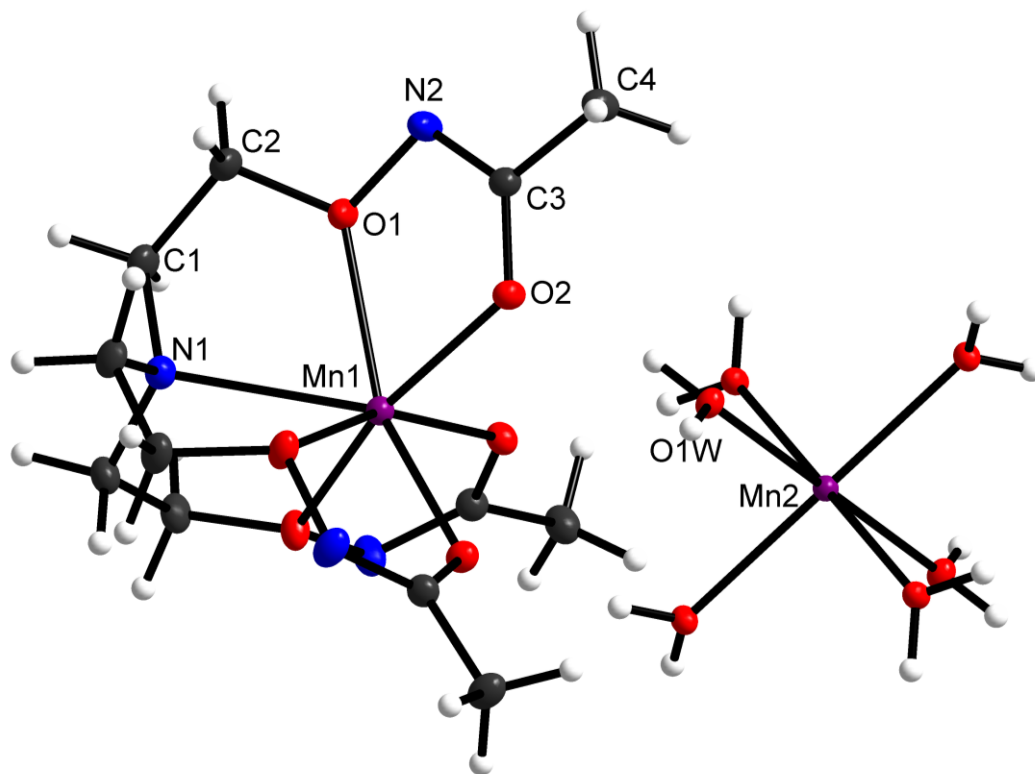


Abbildung 69 Labeling der asymmetrischen Einheit in 16.

Tabelle 30 Bindungslängen in 16.

| Bindungslänge [Å] | | Bindungslänge [Å] | |
|----------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Mn1—O2 ⁱ | 2.1367 (13) | N1—C1 | 1.475 (2) |
| Mn1—O2 | 2.1367 (13) | N1—C1 ⁱ | 1.474 (2) |
| Mn1—O2 ⁱⁱ | 2.1367 (13) | N2—C3 | 1.294 (3) |
| Mn1—O1 ⁱ | 2.3107 (13) | C3—C4 | 1.502 (3) |
| Mn1—O1 ⁱⁱ | 2.3106 (13) | C1—C2 | 1.504 (3) |
| Mn1—O1 | 2.3106 (13) | Mn2—O1W ⁱⁱⁱ | 2.1784 (12) |
| Mn1—N1 | 2.499 (3) | Mn2—O1W ⁱⁱ | 2.1782 (12) |
| O2—C3 | 1.282 (2) | Mn2—O1W ^{iv} | 2.1782 (12) |
| O1—N2 | 1.452 (2) | Mn2—O1W | 2.1783 (12) |
| O1—C2 | 1.423 (2) | Mn2—O1W ^v | 2.1783 (12) |
| N1—C1 ⁱⁱ | 1.474 (2) | Mn2—O1W ⁱ | 2.1782 (12) |

Symmetry codes: (i) $-y+1, x-y, z$; (ii) $-x+y+1, -x+1, z$; (iii) $-x+4/3, -y+2/3, -z+2/3$; (iv) $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$; (v) $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$.

Tabelle 31 Wasserstoffbrückenbindungen in 16.

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|------------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| O1W—H1WA \cdots O2 | 0.83 (2) | 1.92 (2) | 2.7313 (18) | 168 (3) |
| O1W—H1WB \cdots N2 ^{vi} | 0.85 (2) | 1.97 (2) | 2.807 (2) | 171 (3) |

Symmetry code: (vi) $x-y, x, -z+1$

7.3 Publikations- und Präsentationsliste

Bisherige Publikationen:

M. Hołyńska, D. Premužić, I.-R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clérac, S. Dehnen, "[Mn^{III}₆O₃Ln₂] Single-Molecule Magnets: Increasing the Energy Barrier Above 100 K" *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 9605–9610.

D. Premužić, M. Korabik, M. Hołyńska, "Structure and magnetic properties of a new binuclear copper(II) complex of a tripodal oxime" *J. Mol. Struct.*, **2014**, *1059*, 265–270.

D. Premužić, S. Muche, M. Hołyńska, "Unprecedented non-cytotoxic [Co^{III}Ln^{III}]-core complexes with a tripodal oxime ligand – synthesis, structure, properties and potential applications" *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 2894–2901.

M. Bauer, D. Premužić, G. Thiele, B. Neumüller, R. Tonner, Á. Raya-Barón, I. Fernández, I. Kuzu, "Advanced NMR Methods and DFT Calculations on the Regioselective Deprotonation and Functionalization of 1,1'-Methylenebis(3-methylimidazole-2-thione)" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 3756-3766.

D. Premužić, A. Filarowski, M. Hołyńska, "Structure and properties of a new rigid tripodal oxime ligand" *J. Mol. Struct.*, **2017**, *1136*, 100–106.

D. Premužić, A. Ozarowski, C. Pietzonka, M. Hołyńska, "Model dimeric manganese(IV) complexes featuring different bridging and terminal tetraazaadamantane ligands" *Inorg. Chem.*, **2017**, in Revision.

D. Premužić, E. Samol'ová, S. Plociennik, M. Hołyńska, "Bis(benzimidazole) as supramolecular synthon in manganese(IV) chemistry" **2017**, Manuskript in Vorbereitung.

Besuchte Tagungen/Workshops und Beiträge:

2013

- DGK-Konferenz mit Posterbeitrag, Freiberg, 19.03.-22.03.2013
- International Conference on Bimetallic Complexes mit Posterbeitrag, Karlsruhe, 23.09.-25.09.2013

2014

- DGK-Konferenz mit Posterbeitrag, Berlin, 17.03.-20.03.2014
- Materialforschungstag mit Posterbeitrag, Gießen, 26.06.2014
- Wöhlertagung mit Posterbeitrag, Saarbrücken, 24.09.-26.09.2014
- Klausur-Tagung AK Dehnen mit Vortrag, Rauischholzhausen, 02.12.-03.12.2014

2015

- Workshop „Magnetism in the Solid State“ mit Posterbeitrag, Aachen, 08.02.-10.02.2015
- Workshop „Theory and practice of the Rietveld Method“, Stuttgart, 09.03.-12.03.2015
- DGK-Konferenz mit Posterbeitrag, Göttingen, 16.03.-19.03.2015
- Klausurtagung AK Dehnen mit Vortrag, Neßmersiel, 25.05.-31.05.2015
- Materialforschungstag mit Posterbeitrag, Marburg, 09.07.2015
- Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie mit Vortrag, Hirschegg, 23.08.-28.08.2015
- The Young Crystallographer's STOE Lab-Meeting mit Posterbeitrag und Vortrag, Darmstadt, 08.09.-09.09.2015

2016

- DGK-Konferenz mit Posterbeitrag und Vortrag, Stuttgart, 14.03.-17.03.2016
- 2nd Meeting of the „Young Crystallographers“ / „Junge Kristallographen“ mit Posterbeitrag und Vortrag, Berlin, 21.09.-23.09.2016
- Wöhlertagung mit Posterbeitrag, Berlin, 26.09.-28.09.2014

2017

- DGK-Konferenz mit Posterbeitrag, Karlsruhe, 14.03.-17.03.2016

7.4 Lebenslauf

Name: Dejan Premužić

Geburtsdatum: 06.03.1988

Geburtsort: Pettau (Slowenien)

Familienstand: ledig

Ausbildung

2007: Abschluss des Abiturs an der Stiftsschule St. Johann, Amöneburg.

2007-2010: B. Sc. in Chemie an der Philipps-Universität Marburg

2010: Bachelorarbeit: „Systematische Derivatisierung des organisch-funktionalisierten Zinnschwefeldoppeldeckerkäfigs“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Dehnen an der Philipps-Universität Marburg.

2010-2013: M. Sc. in Chemie an der Philipps-Universität Marburg

2013: Masterarbeit: „Design tripodaler Oxim-Liganden und ihre Verwendung in der Darstellung potentieller SMMs“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Dehnen an der Philipps-Universität Marburg.

8. Danksagung

Am Ende soll ein Wort des Dankes an alle ausgesprochen werden, die mich bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Einen besonderen Dank möchte ich hierbei PD Dr. Małgorzata Hołyńska aussprechen, die mich während der ganzen Zeit betreut hat und diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat. Ebenfalls gilt ein großer Dank Prof. Dr. Stefanie Dehnen, welche uns den Platz gegeben hat, unsere Forschung voranzutreiben und immer ein offenes Ohr für Probleme hatte sowie auch gerne zur Problemlösung beigetragen hat.

Dem ganzen Arbeitskreis Dehnen möchte ich für die herzliche Aufnahme danken. Neben dem üblichen Gang zur Mensa konnte man auch gerne mal abends viel zusammen unternehmen und hatte doch immer ein optimales Umfeld für die Forschung. Hierbei möchte ich mich besonders bei Niklas und Eugenie bedanken, die neben dem finalen Korrekturlesen der Arbeit auch sonst für jegliche Ablenkung zu haben waren. Auch möchte ich mich bei Ursula Siepe bedanken, die mir gerne zur Seite stand, wenn es mal wieder Papierkram zu erledigen gab.

Einen wichtigen Beitrag haben auch die zahlreichen Praktikanten, Masterstudenten und Bachelorstudenten geleistet, die ich hier ohne Gewichtung auflisten möchte: Mario Argentari, Natalie Brüll, Yassine Chadi, Ying Chen, Lea Happel, Annikka Kreher, Alexander Lichtenberg, Bertram Peters, Jonathan Pfeiffer, Stefan Plociennik, Dietrich Püschel, Anna Reuter, Erika Samo'lova, Christine Schlutt, Felix Schneck und Nikolaus Wollscheid.

Ein weiterer Dank geht an die Service-Abteilungen der Universität Marburg, ohne diese wäre der wichtigste Teil der Arbeit nicht möglich gewesen. Hervorheben möchte ich dabei die Kristallografie-Abteilung, Dr. Klaus Harms, Michael Marsch und Radostan Riedel, in der ein wesentlicher Teil der Analytik zusammen gekommen ist. Aus der SQUID-Abteilung sei Clemens Pietzonka mein Dank zuteil. Auch möchte ich den Kooperationspartnern danken, dazu gehören Ralf Tonner und Martin Schmid aus der AG Gottfried aus Marburg. Dr. Andrzej Ozarowski der Florida State University danke ich für die Messung interessanter EPR-Spektren im National High Magnetic Field Laboratory.

Die letzten Dankesworte möchte ich meiner Familie widmen, ihr habt mich in meinem Studium durchweg unterstützt und mir dies alles ermöglicht und habt immer zu mir gehalten. Danke Martin, Andrea, Katja und Claudia.



**SO
LONG
AND
THANKS FOR ALL
THE FISH**

9. Literatur

- [1] "Computing," gefunden unter <http://home.cern/about/computing>, **2017**.
- [2] T. Coughlin, "Flash Memory Areal Densities Exceed Those of Hard Drives," gefunden unter www.forbes.com/sites/tomcoughlin/2016/02/03/flash-memory-areal-densities-exceed-those-of-hard-drives/#762ccd834026, **2017**.
- [3] Y. Song, *High Density Data Storage, Principle, Technology, and Materials*, World Scientific, Singapore, **2009**.
- [4] G. M. Church, Y. Gao, S. Kosuri, *Science* **2012**, 337, 1628–1628.
- [5] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873–5874.
- [6] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3099–3103.
- [7] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804–1816.
- [8] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301–317.
- [9] N. E. Chakov, M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5304–5321.
- [10] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732.
- [11] F. Neese, D. a Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229–238.
- [12] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 268–297.
- [13] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, 40, 1760–1763.
- [14] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, 11, 1592–1602.

- [15] Y.-Z. Zhang, H.-H. Zhao, E. Funck, K. R. Dunbar, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 5583–5587.
- [16] S. Dhers, H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *296*, 24–44.
- [17] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [18] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581.
- [19] J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munno, D. Armentano, W. Wernsdorfer, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 14075–14079.
- [20] R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8300–8302.
- [21] A. Pascual-Álvarez, J. Vallejo, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, D. Armentano, W. Wernsdorfer, J. Cano, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 17299–17307.
- [22] J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732–20734.
- [23] S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13676–13677.
- [24] V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795.
- [25] Y. F. Deng, T. Han, Z. Wang, Z. Ouyang, B. Yin, Z. Zheng, J. Krzystek, Y. Z. Zheng, *Chem Commun* **2015**, *51*, 17688–17691.
- [26] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470–2491.
- [27] R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099.
- [28] J. J. Baldoví, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9976–9980.
- [29] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538–542.
- [30] T. Pugh, F. Tuna, L. Ungur, D. Collison, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. A. Layfield,

- Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7492.
- [31] R. Ababei, C. Pichon, O. Roubeau, Y.-G. Li, N. Bréfuel, L. Buisson, P. Guionneau, C. Mathonière, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14840–14853.
- [32] K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5801–5804.
- [33] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Rusponi, K. Diller, F. Patthey, M. Pivetta, Y. Lan, S. Klyatskaya, M. Ruben, H. Brune, J. Dreiser, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5195–5199.
- [34] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4672.
- [35] P. Poddar, S. Srinath, J. Gass, B. L. V. Prasad, H. Srikanth, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14060–14066.
- [36] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publisher, New York, **1993**.
- [37] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**.
- [38] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2006**, *25*, 134–194.
- [39] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 2349–2356.
- [40] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.
- [41] M. Hołyńska, D. Premužić, I.-R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clérac, S. Dehnen, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 9605–9610.
- [42] N. F. Chilton, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097–2099.
- [43] T. Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116–130.
- [44] K. S. Pedersen, J. Bendix, R. Clerac, R. Clérac, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4396–4415.
- [45] T. Glaser, V. Hoeke, K. Gieb, J. Schnack, C. Schröder, P. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 261–278.
- [46] R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1011–1026.

- [47] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 1457–1465.
- [48] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071–16074.
- [49] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574–2581.
- [50] H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179–253.
- [51] T. Glaser, H. Theil, M. Heidemeier, *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1121–1136.
- [52] D. Premužić, Master-Arbeit "Design Tripodaler Oxim-Liganden Und Ihre Verwendung in Der Darstellung Potentieller SMMs" Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [53] M. J. Goldcamp, J. A. Bauer-Krause, M. J. Baldwin, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2002**, *58*, o1354–o1355.
- [54] R. M. Jones, M. J. Goldcamp, J. A. Krause, M. J. Baldwin, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3145–3158.
- [55] D. Premužić, M. Korabik, M. Hołyńska, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1059*, 265–270.
- [56] M. J. Goldcamp, J. A. Bauer-Krause, M. J. Baldwin, *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*, 77–83.
- [57] D. Premužić, S. Muche, M. Hołyńska, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2894–2901.
- [58] S. E. Edison, S. D. Conklin, N. Kaval, L. E. Cheruzel, J. A. Krause, C. J. Seliskar, W. R. Heineman, R. M. Buchanan, M. J. Baldwin, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 947–955.
- [59] A. N. Semakin, A. Y. Sukhorukov, A. V. Lesiv, S. L. Ioffe, K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina, V. A. Tartakovsky, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4072–4075.
- [60] N. Berg, T. Rajeshkumar, S. M. Taylor, E. K. Brechin, G. Rajaraman, L. F. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 5906–5918.
- [61] A. L. Fuller, R. W. Watkins, K. R. Dunbar, A. V. Prosvirin, A. M. Arif, L. M. Berreau, *Dalt. Trans.* **2005**, 1891.
- [62] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255–

- 6264.
- [63] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie Und Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [64] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur Und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **2003**.
- [65] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [66] B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2078–2084.
- [67] S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, M. Rudolph, D. Walther, A. Brodkorb, M. Duati, C. O'Connor, J. G. Vos, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 3649–3657.
- [68] N. Bridonneau, L.-M. Chamoreau, P. P. Lainé, W. Wernsdorfer, V. Marvaud, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9476–9478.
- [69] T. Wu, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 82–88.
- [70] R. Usón, L. A. Oro, J. Gimeno, M. A. Ciriano, J. A. Cabeza, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, 323–330.
- [71] S. G. Sreerama, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4718–4723.
- [72] Y.-L. Miao, J.-L. Liu, Z.-J. Lin, Y.-C. Ou, J.-D. Leng, M.-L. Tong, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4893–4902.
- [73] Y. Chen, Master-Arbeit "Koordinationschemie Mit Tris(2-Propylhydroximino)amin: Synthese Und Charakterisierung" Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [74] D. Savard, D. B. Leznoff, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 14982–14991.
- [75] M. Kose, V. McKee, *Polyhedron* **2014**, *75*, 30–39.
- [76] M. M. Grush, J. Chen, T. L. Stemmler, S. J. George, C. Y. Ralston, R. T. Stibrany, A. Gelasco, G. Christou, S. M. Gorun, J. E. Penner-Hahn, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 65–69.
- [77] A. Lichtenberg, Bachelor-Arbeit "Untersuchungen zu Reduktionen von Mn^{IV}-Dimeren mit adamantanartigen Liganden" Philipps-Universität Marburg, **2016**.

- [78] Y.-Q. Wang, A.-L. Cheng, X. Wang, E.-Q. Gao, *RSC Adv.* **2012**, 2, 10352–10358.
- [79] Q.-X. Jia, H. Tian, J.-Y. Zhang, E.-Q. Gao, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 1040–1051.
- [80] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 5, 863–864.
- [81] C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20701–20704.
- [82] O. Rivada-Wheelaghan, A. Dauth, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4526–4538.
- [83] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18, 72–75.
- [84] Q. Zeng, J. Tory, F. Hartl, *Organometallics* **2014**, 33, 5002–5008.
- [85] J. M. Smieja, M. D. Sampson, K. A. Grice, E. E. Benson, J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2484–2491.
- [86] C. Riplinger, M. D. Sampson, A. M. Ritzmann, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16285–16298.
- [87] Y. C. Lam, R. J. Nielsen, H. B. Gray, W. A. Goddard, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2521–2528.
- [88] S. Raina, D. Bhuniya, V. K. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6021–6022.
- [89] D. Premužić, A. Filarowski, M. Hołyńska, *J. Mol. Struct.* **2017**, 1136, 100–106.
- [90] C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3168–3171.
- [91] C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, C. L. Spartz, J. Desper, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11289–11291.
- [92] C. E. Pfluger, R. L. Harlow, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, 29, 2608–2609.
- [93] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 21, 1587.

- [94] E. Klarmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2358–2367.
- [95] G. Heller, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1909**, *42*, 2736–2742.
- [96] S. Malik, P. Ahuja, K. Sahu, S. A. Khan, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *84*, 42–50.
- [97] F. El-Khatib, B. Cahier, F. Shao, M. López-Jordà, R. Guillot, E. Rivière, H. Hafez, Z. Saad, J.-J. Girerd, N. Guihéry, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4602–4609.
- [98] L. Bauer, O. Exner, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1974**, *13*, 376–384.
- [99] P. J. Riedel, N. Arulsamy, M. P. Mehn, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 734–737.
- [100] M. Wang, C.-B. Ma, X.-Y. Li, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* **2009**, *920*, 242–247.
- [101] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalt. Trans.* **2008**, *21*, 2832–2838.
- [102] Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, John Wiley & Sons, New York, **2008**.
- [103] J. Wang, M. Jiang, H. Xu, H. Zhou, *Chinese Journal Org. Chem.* **2005**, *25*, 120–124.
- [104] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [105] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [106] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153–183.
- [107] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Bonn, **2017**.